

Termoelektriske materialer:
Schottky barriere i Cu/ZnSb-overgang

Av

Jan-Tore Kasbo

Masteroppgave

Materialer, Energi og nanoteknologi –
Materialfysikk

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Universitetet i Oslo

2.desember 2013

Sammendrag

Formålet med denne masteroppgaven har vært å studere Cu/ZnSb-overgangen elektrisk og strukturelt, for å få innsikt i hva som skjer dersom elektrisk terminering av ZnSb-halvleder gjøres med Cu.

Varmebehandlinger av Cu/ZnSb-prøver er blitt gjort for å se hvilke strukturforandringer som skjer når Cu brukes til elektrisk terminering av ZnSb-materiale ved høye temperaturer.

Karakterisering av udopet ZnSb-prøve ble gjort med pulverrøntgendiffraksjon (pulver-XRD). Renheten av ZnSb ble studert i forhold til referansedata av en ren ZnSb-prøve. Hall-måling av udopet ZnSb viste at resistivitet, ladningsbærertetthet og Hall-mobilitet i ZnSb var henholdsvis $0.113 \Omega \cdot \text{cm}$, $2.28 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ og $256 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Schottky-barrieren ble ikke funnet da Cu-kontaktene på ZnSb-materialet viste ohmsk karakteristikk selv uten oppvarming. Spesifikk kontaktmotstand ble forsøkt funnet med transmisjonslinjemetode (TLM-metode). Et forstudie av hva spesifikk kontaktmotstand kunne være ble gjort, men karakteriseringen ble ikke fullført på grunn av tidkrevende prøveopparbeiding sammen med tidsmangel. Røntgendiffraksjon (XRD) ble brukt til å registrere mengde av ren Cu i varmebehandlede Cu/ZnSb-prøver. Ren Cu minket med økt oppvarmingstemperaturer på 300°C , 350°C og 400°C . Dette er en indikasjon på dannelse av nye faser i Cu/ZnSb-overgangen. SIMS-analyse viste en klar diffusjon av Cu inn i ZnSb ved 350°C , en betydelig diffusjon av Zn inn i Cu-film ved 350°C og en betydelig diffusjon av Sb inn i Cu-film ved 400°C . Maksimal varmebehandlingstemperatur for strukturanalysene av Cu/ZnSb-prøvene var 400°C .

Forord

I denne masteroppgaven har jeg studert elektriske egenskaper i overgangen mellom Cu-film og udopet ZnSb samt strukturforandring i Cu/ZnSb-overgangen med hensyn til varmebehandling. Masteroppgaven ble valgt med tanke på å kunne bidra med nyttig informasjon til forskningen på ZnSb ved Universitetet i Oslo (UiO). ZnSb er et svært lovende materiale til bruk i termoelektrisk moduler siden potensialet for bruk i stor skala er enormt på grunn av lett tilgjengelige og miljøvennlige råvarer. Det pågår nå et prosjekt i BATE-gruppen (The Basic and Applied ThermoElectrics initiative) ved UiO med å sette ZnSb-materialet inn i en større sammensatt modul for strømgenerering av spillvarme. Denne modulen ønskes å ha arbeidsområde fra romtemperatur og opp til 400°C, så Cu/ZnSb-overgangen har blitt studert strukturelt opp til 400°C. Elektrisk terminering er en nødvendig del å se på i den forbindelse og Cu ble valgt ut som metall å studere av flere grunner. Cu-doping av ZnSb gir p-type dopet materiale, slik at noe diffusjon av Cu inn i ZnSb ikke trenger å være en ulempe for p-type ZnSb. Cu er et billig og lett tilgjengelig metall, som er fordel dersom produksjon av ZnSb-moduler skal gjøres i stor skala. En annen viktig grunn til å bruke Cu i denne oppgaven er at det ikke finnes noen tidligere studier av Cu/ZnSb-overgangen. Masteroppgaven er dermed pioneararbeid.

Arbeidet med denne masteroppgaven er gjort ved disse gruppene og laboratoriene tilknyttet Universitetet i Oslo; Light and Electricity from Novel Semiconductors (LENS), Mikro- og nanoteknologilaboratoriet (MiNaLab), Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi (SMN) og Kjemisk institutt.

For at også lesere uten materialvitenskapelig bakgrunn skal få utbytte av å lese masteroppgaven, er kapittel 1 en kort introduksjon til grunnleggende bakgrunnsteori. For en mer grunnleggende innføring i halvleder- og metallfysikk anbefales lærebøkene «Introduction to solid state physics» av Charles Kittel [4] og «Understanding solids» av Richard Tilley [9]. For en dypere innsikt i Schottky-barriere kan boken «Metal-semiconductor contacts» av Rhoderick [10] anbefales. Annen litteratur jeg har funnet nyttig er «Introduction to Thermoelectricity» av H. Julian Goldsmid [8] som gir en god innsikt i generell termoelektrisitet.

Takk til veileder Terje Finstad for meget gode veiledningssamtaler, feilsøkingstips på lab og interessante «fun-facts». Takk til medveileder Kjetil Valset for alle gode råd underveis og stor leveringskapasitet på egenproduserte ZnSb-prøver ved SMN. Takk til Ole Bjørn Karlsen for god hjelp på lab ved SMN og tips for røntgendiffraktogramanalyse, samt pinsett- og prøveholder leveranser underveis. Takk til BATE-gruppen for interessante møter om pågående forskning i gruppen. Takk til Viktor Bobal og Mikael Sjödin for instrumentopplæringer og besvaring av labspørsmål på MiNaLab. Takk til SIMS-ansvarlig Klaus Magnus Johansen og SIMS-operatør Thomas Neset Sky for stor hjelp i forbindelse med diffusjonsanalyse. Takk til Per-Anders Hansen ved Kjemisk institutt som var til stor hjelp og stilte arbeidsplass tilgjengelig i forbindelse med prøvemontering for XRD-analyse. Sist men ikke minst, takk til Johan Taftø som fikk meg interessert i termoelektriske materialer under samtaler i forkant av masteroppgaven.

Jan-Tore Kasbo

Oslo, 2.desember 2013

Innholdsliste

1 Teori	11
1.1 Termoelektriske materialer	11
1.2 Halvledermaterialet ZnSb	13
1.3 Metall-halvleder kontakter	14
1.4 Cu-ZnSb kontakter	17
2 Eksperimentelle metoder	21
2.1 Karakterisering av ZnSb-prøve	21
2.1.1 Pulverrøntgendiffraksjon	22
2.1.2 Hall-måling	24
2.2 Syntese av Cu-film på ZnSb	24
2.2.1 Baksidekontakt for måling av Schottky-barriere	26
2.2.2 Cu-film for måling av Schottky-barriere	27
2.2.3 Cu-film for måling av kontaktmotstand	28
2.3 Elektrisk karakterisering av Cu/ZnSb-overgang	29
2.3.1 Varmebehandling og IV-målinger av baksidekontakt	29
2.3.2 Karakterisering av Schottky-barrieren med IV-målinger	29
2.3.3 Karakterisering av kontaktmotstand med transmisjonslinjemetode (TLM)	31
2.4 Karakterisering av strukturforandring i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling	37
2.4.1 Røntgendiffraksjon	38
2.5 Karakterisering av diffusjonsprofil i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling	43
2.5.1 Sekundærionmassespektrometri (SIMS)	43
3 Resultat	46
3.1 Karakterisering av ZnSb-prøvene	46
3.1.1 Pulverrøntgendiffraksjon	46
3.1.2 Hall-måling	48

3.2 Elektrisk karakterisering av Cu/ZnSb-overgang	48
3.2.1 Varmebehandling og IV-målinger av baksidekontakt	48
3.2.2 Karakterisering av Schottky-barrieren med IV-målinger	48
3.2.3 Karakterisering av kontaktmotstand med transmisjonslinjemetode (TLM)	53
3.3 Karakterisering av strukturforandring i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling	57
3.3.1 Røntgendiffraksjon	57
3.4 Karakterisering av diffusjonsprofil i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling	70
3.4.1 Sekundærionmassespektrometri (SIMS)	70
4 Diskusjon	75
4.1 Karakterisering av ZnSb-prøvene	75
4.2 Elektrisk karakterisering av Cu/ZnSb-overgang	75
4.3 Karakterisering av strukturforandring i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling	76
4.4 Karakterisering av diffusjonsprofil i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling	78
5 Konklusjon	80
6 Forslag til videre arbeid	81
Vedlegg A Liste med symbolforklaringer	82
Vedlegg B Referanseliste	84

Figurliste

1.1.1	<i>Eksiterte elektroner gir ioniserte dopanter ved varm side som resulterer i et elektrisk spenningsfelt</i>	12
1.1.2	<i>Et halvleder-termopar som genererer spenning fra en temperaturforskjell</i>	12
1.2.1	<i>Enhetscellen til ZnSb skissert i PowderCell</i>	13
1.2.2	<i>Binært fasediagram for ZnSb</i>	14
1.3.1	<i>Likerettende metall/halvleder-overgang</i>	15
1.3.2	<i>Energibånddiagram for metall og p-type halvleder før og etter sammensetting</i>	16
1.3.3	<i>Transportmekanismer over barrieren under foroverspenning</i>	16
1.4.1	<i>Estimert stegvis fordeling av forbindelser som kan dannes i Cu-Zn-Sb systemet</i>	18
1.4.2	<i>Binært fasediagram for CuZn</i>	19
1.4.3	<i>Binært fasediagram for CuSb</i>	20
1.4.4	<i>Ternære fasediagram for Cu-Sb-Zn</i>	20
1.4.5	<i>Skisse av varmegenerert faseovergang for Cu-Sb-Zn</i>	21
2.1.1.1	<i>Prinsippskisse av XRD-analyse</i>	22
2.1.1.2	<i>Skisse av Bragg's lov, $n = 1$</i>	22
2.1.1.3	<i>XRD-instrument ved Kjemisk institutt</i>	23
2.1.1.4	<i>Røntgenkilde og sensor holdes i lik vinkel θ over prøveholderen</i>	23
2.1.2.1	<i>Hall-effekt på elektroner i et magnetisk felt</i>	24
2.2.1	<i>Cu-pellets som legges i oppvarmingsbeholder for metallkilden</i>	25
2.2.2	<i>Termisk pådamper i renrom på MiNaLab</i>	25
2.2.3	<i>Laser Flash ved MiNaLab</i>	26
2.2.4	<i>Oppbygning og prinsippskisse av Laser Flash ved MiNaLab</i>	26
2.2.1.1	<i>Skyggemasken for to adskilte Cu-kontakter på baksiden av Cu/ZnSb-prøven</i>	27
2.2.1.2	<i>IV-måling av baksidekontakter</i>	27
2.2.2.1	<i>Laser Cutter på MiNaLab</i>	27
2.2.2.2	<i>Skyggemasken for å lage sirkulære Cu-kontakter på ZnSb</i>	27
2.2.2.3	<i>Optisk mikroskop i renrom på MiNaLab</i>	28
2.2.2.4	<i>IV-måling av sirkulære frontkontakter</i>	28
2.2.3.1	<i>Skyggemaske av Mo-film for å dampe på smale Cu-kontakter til bruk i TLM-metode</i>	28
2.2.3.2	<i>IV-måling av nærliggende kontaktpar av Cu på ZnSb-prøve for beregning av spesifikk kontaktmotstand</i>	28
2.3.2.1	<i>Avlesning av skjæringspunkt IV-plot uttrykt med likning (2.3.2.2) gir J_0 når kontaktareal er kjent</i>	30
2.3.3.1	<i>TLM-kontakter på en avlang prøve</i>	32
2.3.3.2	<i>R_{pad} avleses med lineær regresjon. Avstanden mellom kontaktene er vist som antall lengdekonstanter x</i>	32
2.3.3.3	<i>Kanteffekter kan unngås ved å legge tverrgående kontakter fra kant til kant på en smal prøve</i>	33
2.3.3.4	<i>Et scann over av antatte mulige verdiorråder av ϕ_b og $\frac{m^*}{m_e}$ for å estimere en verdi for R_c</i>	34
2.3.3.5	<i>Definering av bredde B og lengde L for kontaktene</i>	35

2.3.3.6	<i>Et scann for å se påvirkningen av R_c ut i fra variasjon av kontaktlengde og -bredde</i>	35
2.3.3.7	<i>Et scann for å se påvirkningen av R_c ut i fra variasjon av Schottky-barrieren. Varierer også kontaktbredde</i>	36
2.3.3.8	<i>Et mulig utseende av resultatpolt etter TLM-målingene med forskjellige lengdekonstanter x</i>	37
2.4.1.1	<i>Montering av tynn-filmer, slik Cu/ZnSb-prøvene skal monteres etter varmebehandling for XRD-analyse.</i>	38
2.4.1.2	<i>Damptrykk vs Temperatur for blant annet Cu</i>	40
2.4.1.3	<i>Diffraktogram som viser 2θ-beregningene av Cu- og ZnSb-struktur i PowderCell, Cu er rødt utslag</i>	41
2.4.1.4	<i>Beregnete 2θ-verdiene for (hkl)-planfamiliene til Cu gjort i PowderCell, $2\theta=[10^\circ, 120^\circ]$</i>	41
2.5.1.1	<i>Prinsippskisse av SIMS-instrumentet</i>	44
2.5.1.2	<i>SIMS-instrument ved MiNaLab, CAMECA IMS 7f</i>	44
2.5.1.3	<i>Skisse av hvordan primærstrålen i SIMS-instrument skanner over et lite kvadrat på prøven</i>	44
2.5.1.4	<i>Et gjetning på hvordan diffusjonen kan utarte seg. Noe Zn kan gå inn i Cu-film</i>	45
2.5.1.5	<i>Typisk bredde av sputtergroper er 200 μm.</i>	45
2.5.1.6	<i>Ujevn sputring av overflaten</i>	46
2.5.1.7	<i>Ved dyp SIMS-analyse kan et grunn krater med større areal sputres først for å minimere effekten fra atomer på kanten i overflaten</i>	46
3.1.1.1	<i>Hjørnebit av ZnSb(#A)JTK som ble brukt til XRD-analyse for å se renhet i ZnSb prøven</i>	47
3.1.1.2	<i>Pulverisert ZnSb ble lagt på prøvebeholder</i>	47
3.1.1.3	<i>Resultat av pulverrøntgendiffraksjon av ZnSb(#A)JTK sammenlignet med XRD-data fra ZnSb-referanseprøve</i>	47
3.2.2.1	<i>Baksidekontakter på Cu-ZnSb(#A106)JTK</i>	49
3.2.2.2	<i>Sirkulære fronkontakter på Cu-ZnSb(#A106)JTK</i>	49
3.2.2.3	<i>Nummerering av pådampede Schottky-sirkler</i>	50
3.2.2.4	<i>Proberom for IV- og CV-karakterisering</i>	50
3.2.2.5	<i>Underlagsplate av Cu med probeholdere på siden. Mikroskop for kontrollert nedsetting av prober</i>	50
3.2.2.6	<i>IV-måling av Schottky-kontakt nr 1</i>	51
3.2.2.7	<i>IV-måling av Schottky-kontakt nr 2</i>	51
3.2.2.8	<i>IV-måling av Schottky-kontakt nr 3</i>	52
3.2.2.9	<i>IV-måling av Schottky-kontakt nr 4</i>	52
3.2.2.10	<i>IV-måling av Schottky-kontakt nr 5</i>	52
3.2.2.11	<i>IV-måling av Schottky-kontakt nr 7</i>	52
3.2.2.12	<i>IV-måling av Schottky-kontakt nr 8</i>	52
3.2.3.1	<i>Skisse av Si-ramme med skyggemaske og prøve</i>	53
3.2.3.2	<i>Cu-ZnSb(#A21)JTK, bilde 1</i>	54
3.2.3.3	<i>Cu-ZnSb(#A21)JTK, bilde 2</i>	54
3.2.3.4	<i>Cu-ZnSb(#A22)JTK, bilde 1</i>	54
3.2.3.5	<i>Cu-ZnSb(#A22)JTK, bilde 2</i>	54

3.2.3.6	<i>Cu-ZnSb(#A212)JTK, bilde 1</i>	55
3.2.3.7	<i>Cu-ZnSb(#A212)JTK, bilde 2</i>	55
3.2.3.8	<i>Cu-ZnSb(#A222)JTK, bilde 1</i>	55
3.2.3.9	<i>Cu-ZnSb(#A222)JTK, bilde 2</i>	55
3.2.3.10	<i>TLM skyggemaske av Mo etter Cu-på damp.</i>	56
3.2.3.11	<i>Undersiden av Si-wafer viser tilkuttete groper tilpasset ZnSb-prøven</i>	56
3.2.3.12	<i>Cu-ZnSb(#223)JTK etter på damp av Cu-kontakter</i>	56
3.2.3.13	<i>Tykkelse- og lengdemåling av Cu-kontakter på Cu-ZnSb(#223)JTK</i>	57
3.3.1.1	<i>Sintret hovedprøve av ZnSb med for dårlig tetthet, diameter 25 mm</i>	58
3.3.1.2	<i>Oppvarming av B4 (~100°C)</i>	59
3.3.1.3	<i>Oppvarming av B401 (~200°C)</i>	59
3.3.1.4	<i>Oppvarming av B402 (~250°C)</i>	59
3.3.1.5	<i>Oppvarming av B403 (~300°C)</i>	59
3.3.1.6	<i>Oppvarming av B404 (~350°C)</i>	59
3.3.1.7	<i>Oppvarming av B405 (~400°C)</i>	59
3.3.1.8	<i>Cu-ZnSb(#B4)JTK (RT)</i>	60
3.3.1.9	<i>Cu-ZnSb(#B401)JTK (~100°C)</i>	60
3.3.1.10	<i>Cu-ZnSb(#B402) JTK (~200°C)</i>	60
3.3.1.11	<i>Cu-ZnSb(#B403)JTK (~250°C)</i>	60
3.3.1.12	<i>Cu-ZnSb(#B404) JTK (~300°C)</i>	60
3.3.1.13	<i>Cu-ZnSb(#B405)JTK (~350°C)</i>	60
3.3.1.14	<i>Cu-ZnSb(#B406) JTK (~400°C)</i>	61
3.3.1.15	<i>Oppvarming av B2 (~300°C)</i>	61
3.3.1.16	<i>Cu-ZnSb(#B2) JTK (RT)</i>	62
3.3.1.17	<i>Cu-ZnSb(#B201)JTK (~300°C)</i>	62
3.3.1.18	<i>Oppvarming av B3 (~350°C)</i>	62
3.3.1.19	<i>Cu-ZnSb(#B3) JTK (RT) 1.pkt</i>	62
3.3.1.20	<i>Cu-ZnSb(#B301)JTK (~350°C) 1.pkt</i>	62
3.3.1.21	<i>Cu-ZnSb(#B3) JTK (RT) 2.pkt</i>	63
3.3.1.22	<i>Cu-ZnSb(#B301)JTK (~350°C) 2.pkt</i>	63
3.3.1.23	<i>Cu-ZnSb(#B1) JTK (RT)</i>	63
3.3.1.24	<i>Cu-ZnSb(#B1)JTK (RT)</i>	63
3.3.1.25	<i>Cu-ZnSb(#B201)JTK (~300°C)</i>	64
3.3.1.26	<i>Cu-ZnSb(#B201)JTK (~300°C)</i>	64
3.3.1.27	<i>Cu-ZnSb(#B301) JTK (~350°C)</i>	64
3.3.1.28	<i>Cu-ZnSb(#B301) JTK (~350°C)</i>	64
3.3.1.29	<i>Cu-ZnSb(#B406)JTK (~400°C)</i>	64
3.3.1.30	<i>Cu-ZnSb(#B406)JTK (~400°C)</i>	64
3.3.1.31	<i>XRD-resultat av Cu-ZnSb(#B1) JTK (RT), 2 merkelige topper ved første XRD-måling</i>	65
3.3.1.32	<i>XRD-resultat ved Cu(111)-utslag $2\theta=43.317^\circ$</i>	66
3.3.1.33	<i>XRD-resultat ved Cu(200)-utslag $2\theta=50.449^\circ$</i>	67
3.3.1.34	<i>XRD-resultat ved Cu(220)-utslag $2\theta=74.126^\circ$</i>	68
3.3.1.35	<i>XRD-resultat ved Cu(311)-utslag $2\theta=89.937^\circ$</i>	69
3.4.1.1	<i>Oversiktsbilde av de 4 Cu/ZnSb -prøvene plottet hver for seg (SIMS)</i>	71
3.4.1.2	<i>Første omgang av SIMS-analyse. Dybdeprofil av Cu(63)</i>	72

3.4.1.3	<i>Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 1 med sputterkvadrat 300 µm x 300 µm. Dybdeprofil av Cu(63)</i>	72
3.4.1.4	<i>Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 2 med sputterkvadrat 200 µm x 200 µm. Dybdeprofil av Cu(63)</i>	72
3.4.1.5	<i>Første omgang av SIMS-analyse. Dybdeprofil av Zn(70)</i>	73
3.4.1.6	<i>Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 1 med sputterkvadrat 300 µm x 300 µm. Dybdeprofil av Zn(70)</i>	73
3.4.1.7	<i>Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 2 med sputterkvadrat 200 µm x 200 µm. Dybdeprofil av Zn(70)</i>	73
3.4.1.8	<i>Første omgang av SIMS-analyse. Dybdeprofil av Sb(121)</i>	74
3.4.1.9	<i>Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 1 med sputterkvadrat 300 µm x 300 µm. Dybdeprofil av Sb(121)</i>	74
3.4.1.10	<i>Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 2 med sputterkvadrat 200 µm x 200 µm. Dybdeprofil av Sb(121)</i>	74
3.4.1.11	<i>Første og andre omgangs sputtergroper fra 300°C-prøven viser dybden av sputring</i>	75
4.4.1	<i>Skisse av SIMS-resultat som viser hvilke forbindelser som kan ha oppstått i Cu-film og ZnSb-materiale</i>	79

Tabelliste

2.4.1.1	<i>Data brukt til beregning i PowderCell</i>	41
2.4.1.2	<i>Navnsetting av ZnSb-prøvene underveis i prøveopparbeidelsen</i>	42
3.1.2.1	<i>Resultater fra Hall-måling av ZnSb(#A1)JTK og ZnSb(#A2)JTK</i>	48
3.2.2.1	<i>Laser Cutter-instillinger og målte areal for de nummererte sirklene</i>	49

1 Teori

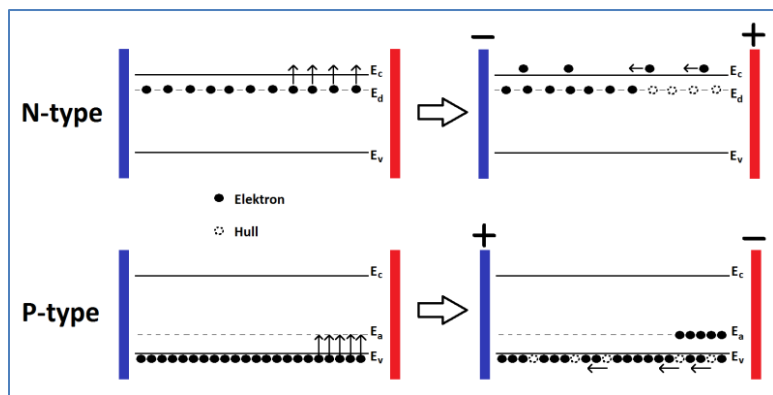
Teorikapittelet gir en rask introduksjon til termoelektriske materialer, ZnSb-materialet, metall/halvleder-overganger og Cu-ZnSb kontakter. Dette er kun ment som en liten introduksjon og gir en hvilken som helst leser nødvendig bakgrunnsteori for å få utbytte av å lese masteroppgaven.

1.1 Termoelektriske materialer

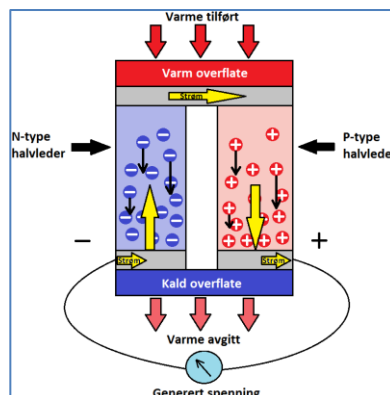
Alle metaller og halvledere har i en eller annen grad termoelektriske egenskaper. Metaller har liten Seebeck koeffisient, men de er stabile. Derfor brukes ofte to metaller i et metall-termopar som temperatursensorer. Materialer som omtales som termoelektriske materialer er materialer som egner seg godt til termoelektriske anvendelser. På atomnivå har hvert metall sin særegne krystallstruktur med en karakteristisk dimensjon og form på enhetscellen. Elektroner som beveger seg gjennom et material har kun lov til å være i visse energitilstander som denne krystallstrukturen tillater. Når en spenningskilde driver elektroner gjennom en elektrisk krets bestående av et termopar, tvinges elektronene å forandre energi ved overgangen mellom metallene for å tilpasse seg ny atomstruktur. Elektronene minker energien sin ved å avgi varme, og øker energien ved å ta opp varme. Elektroner er dermed bærere av både elektrisk- og termisk energi. Dette kalles Peltier-effekten. Elektrisk energi forbrukes og varme flyttes, så dette kan faktisk utnyttes til bruk i varmepumper. Metall-termopar er lite effektive som varmepumper på grunn av Joule-oppvarming fra indre motstand og svært god varmeledningen. Selv om nedkjølingen i et termopar ikke er særlig effektiv kan man likevel merke en liten varmeforskjell mellom de to overgangene. På motsatt måte vil dette fenomenet føre til en spenningsforskjell mellom de to metall-metall kontaktene dersom den ene av dem varmes opp. Den elektromotoriske kraften skapes som følge av at elektroner i metallet med lavere energinivå tar opp energi fra varmen, for så å frastøtes opprinnelig metall og trekkes over til det andre metallet der denne høyere energitilstanden er lovlig. Økningen av elektroner i det ene metallet fører til en termoelektrisk spenning som er proporsjonal med temperaturforskjellen mellom de to metall-metall kontaktene [8]. Dette kalles Seebeck-effekten. Varme forbrukes og elektrisk strøm genereres, så dette kan utnyttes til å produsere strøm direkte fra varme. Nok en gang er metallens gode varmegenererende- og varmeledende egenskaper en ulempe, og effektivitetsgraden til termopar er svært lav som strømgeneratorer. Men termopar fungerer godt som temperatursensorer og brukes oftest til det. En av metall-metall kontaktene er i kontakt med systemet som måles, den andre ved et referansepunkt og målt spenning omregnes til en temperatur.

De beste termoelektriske materialene er dopede halvledere. Differansen mellom donor energinivå og laveste energi i ledningsbånd (for n-type) eller høyeste energi i valensbånd (for p-type), er mest mulig lik termisk energiforskjell mellom varmt og kaldt reservoar. En passende varmegradiant over halvlederen vil eksitere elektroner ved varm side slik at frie ladningsbærere spres jevnt ut fra denne siden og ut over hele halvlederen. I en n-type halvleder vil elektronene til donatoratom ved varm side få nok termisk energi til å eksiteres til ledningsbåndet. Her forflytter elektronene seg fritt over hele halvlederen og bidrar til ledning av elektrisk ledning, mens positivt ioniserte donatoratomer sitter igjen. På grunn av Coulomb interaksjon spres elektronene i ledningsbåndet jevnt over hele halvlederen. Netto reaksjon er økt positiv ladningstetthet ved varm side og økt negativ ladningstetthet ved kald side. Elektrisk spenningsfelt får lik retning som varmegradianten. For p-type halvleder eksiteres elektroner opp til akseptornivå der de fanges opp og stasjoneres rundt akseptoratomer ved varm side. Hullene som etterlates i valensbåndet vandrer jevnt utover hele krystallen i valensbåndet, og netto reaksjon er negativ ladning ved varm side og positiv

ladning ved kald side. Dette kalles Seebeck-effekten og kan utnyttes til direkte varmegenerert strømproduksjon. Det er virkemåten til p-type halvleder som er av interesse for denne oppgaven, siden Cu erstatter Zn i ZnSb-strukturen ved doping og Cu-dopet ZnSb er p-type halvleder.



Figur 1.1.1 Eksiterte elektroner gir ioniserte dopanter ved varm side som resulterer i et elektrisk spenningsfelt. Varm side er merket med rødt, kald side er merket med blått.



Figur 1.1.2 Et halvleder-termopar som genererer spenning fra en temperaturforskjell.

Seebeck-koeffisienten, S , viser hvor stor elektrisk spenning man får ut av hver temperaturgrad i temperaturdifferanse mellom varmt og kaldt reservoir:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.1.1)$$

En god termoelektrisk halvleder har høy elektrisk ledningsevne, σ , for å unngå Joule-oppvarming, og den har lav termisk ledningsevne, κ , for å opprettholde størst mulig varmeforskjell mellom varmt- og kaldt reservoir. Dessverre er høy elektrisk ledningsevne nært tilknyttet til høy termisk ledningsevne. Figure-of-merit, zT , er en god beskrivelsen på hvor godt et termoelektrisk halvledermateriale er. Dette er et positivt benevnelsesløst tall som typisk er mindre enn 3. Som sett av formel (1.1.2) vil zT være høy dersom varmeledningen er liten og elektrisk ledningsevne er stor.

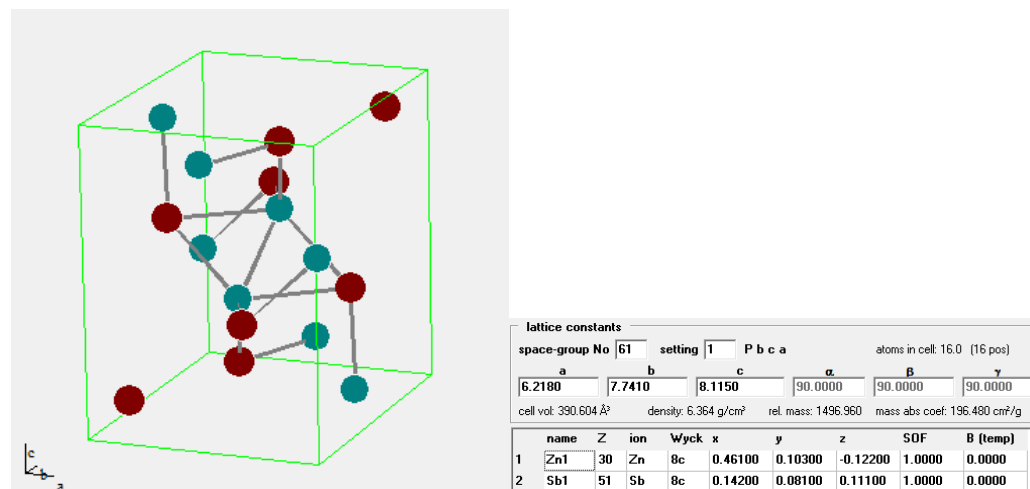
$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} \quad (1.1.2)$$

Setter man sammen en p- og n-type halvleder sammen i elektrisk serie og termisk parallell, får man et termopar som vist på figur 1.1.2. Et varmereservoar tilfører termisk energi og eksiterer elektroner og kuldereservoaret avkjøler på den andre siden. Varm- og kald overflate må være elektrisk isolerende slik at det ikke oppstår kortslutning mellom halvledersøylene. Spenningen generert på utgangen er tilnærmet proporsjonal med antall termopar. I motsatt tilfelle kan påsatt spenning føre til avkjøling og oppvarming ved hvert sitt elektrisk tilkoblede punkt på halvlederen. Årsaken til dette fenomenet er påtvunget energiforandring for ladningsbærerne i metall-halvleder overgangen. Dersom man ser på en p-type halvleder, vil et hull fra metallet på positivt ladet side av spenningskilden måtte tilføres energi for å gå inn i valensbåndet til halvlederen. Hullet øker sin energi ved å ta opp termisk energi som fører til avkjøling av omgivelsene ved positiv elektrisk tilkobling. Ved negativ metall-halvleder tilkobling frigjør hullet termisk energi siden det her er ledige energitilstander med lavere energi. Dette gir oppvarming av negativ tilkoblet side. Fenomenet kalles Peltier-effekten og kan utnyttes til bruk i varmepumper. Halvledere er oftest bruk i

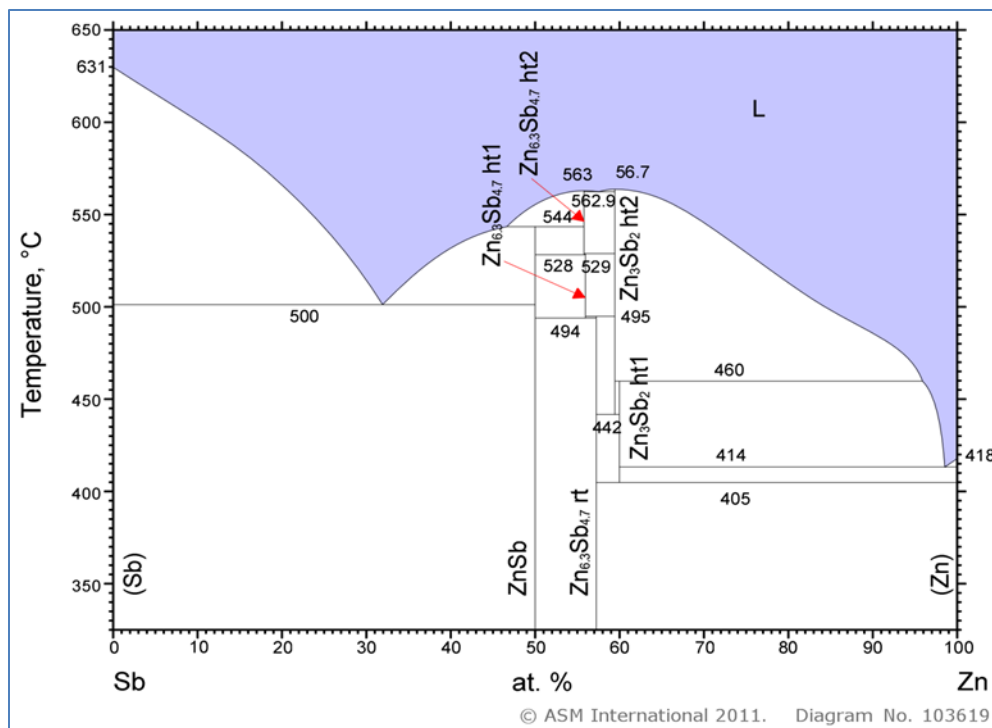
små kjølere, men det forskes også på å bruke de til oppvarming av hus der termisk energi hentes fra de kjøligere omgivelsene rundt huset. Som varmepumper kan halvledermaterialer erstatte kompressorer og varmbærende fluider med halvledermaterialer som opererer uten bevegelige deler. Dette gir pålitelighet og robusthet. Med dette kan kjøle- og varmeanlegg skaleres ned til svært små moduler, som er svært nyttig for mikro- og nanoelektronikk hvor spesielt avkjøling av enheter er kritisk som for sensorer, lasere, biomedisinsk utstyr osv. For storskala varmepumper brukt i boliger og industribygg har ikke halvleder-varmepumper god nok effektivitetsgrad til å konkurrere mot tradisjonelle kompressorvarmepumper. Men som små kjølebager plassert i personbiler er varmepumper av halvledere mye brukt på grunn av ingen bevegelige deler eller gass under trykk. Som strømgeneratorer kan halvledere brukes til å omforme spillvarme fra diverse energiprosesser til elektrisk energi, og gjøre prosessene mer energieffektive. Varmegenererende prosesser kan dermed lage et bidrag til eget elektrisk forbruk fra egenprodusert varme som ellers ikke ville vært brukt. Varmekildene kan for eksempel være spillvarme fra forbrenningsmotorer i transportsektor, eller det kan være i store oppvarmingsprosesser som i metallforedlingsindustrien. Solfangere på bygningstak og -vegger kan da også brukes til strømproduksjon, og ikke bare oppvarming av vann eller inneluft. Seebeck-effekten i materialer gir også muligheten til å generere strøm til elektrisk utstyr i avsidesliggende strøk, med kun varmekilde som drivkraft. Og Peltier-effekten gjør det mulig å la et solcellepanel drive et autonomt kjøle/varme-system for elektrisk komponenter uten tilkobling til strømnettverk. Telekommunikasjonsindustrien som sannsynligvis vil få stor økning av brukere og sendestasjoner i årene som kommer [7], har stor interesse av dette.

1.2 Halvledermaterialet ZnSb

Sink-mono-antimonid, ZnSb, er et II-V halvledermateriale med ortorombisk struktur og romgruppen Pbca. Sink-mono-antimonid er navnet til ZnSb-forbindelsen bestående av 50 atomprosent for både Zn og Sb. Andre sink-antimonid-forbindelser er Zn_3Sb_2 og Zn_4Sb_3 . Strukturen sees på figur 1.2.1, som er laget i PowderCell med enhetscelleparametre sett fra Almin [3]. Båndgapet i ZnSb er omtrent 0.56 eV. Dette er relativt lite i forhold til Zn_4Sb_3 med 1.2 eV [27], og den ellers godt kjente og mye brukte halvlederen silisium med båndgap på 1.1 eV.



Figur 1.2.1 Enhetscellen til ZnSb skissert i PowderCell. Zn er grønnfarget og Sb er rødfarget.



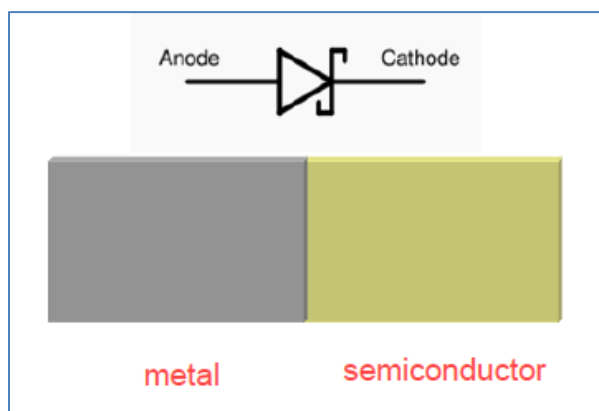
Figur 1.2.2 Binært fasediagram for ZnSb [17]

Sink antimon (ZnSb) er et halvledermateriale med lovende termoelektriske egenskaper for temperaturområdet 175°C til 375°C [28]. Hverken Zn eller Sb koster mye og de er lette å få tak i. I tillegg er de ikke miljøskadelige [29], slik som det svært gode termoelektriske materialet PbTe er. For sintret materialer av ren ZnSb til bruk i termoelektriske moduler er en-fase av ZnSb ønskelig. Noe Zn_4Sb_3 kan dannes under sintringen, men er ikke ønskelig. Sintring-prosessen er svært kritisk siden små parametervarianser gir store forskjeller, og noe Zn kan fordampe under prosessen. Derfor er det mange utfordringer med å få til reproducerbar produksjon. Av Zn og Sb er det Zn som lettest går ut av ZnSb-strukturen og inn i en mellomliggende posisjon. Derfor er det p-type doping av ZnSb som er lettest å lage. Zn-vakansen som etterlates kan ta opp ett eller to elektroner, og Zn^{+2} -ionet er nå mobilt i strukturen. Dersom atomer med 1 valenselektron binder seg i Zn-vakanser, vil det føre til p-type doping av ZnSb. Cu og Ag kan gjøre dette. Atomer som Al og Ga med 3 valenselektron, ville gjort ZnSb n-type dopet. Dersom Sb-vakanser oppstår vil det på samme måte gi p-type doping med Sn og Pb, og n-type doping med Se og Te.

1.3 Metall-halvleder kontakter

En metall/halvleder-overgang er enten likerettende eller ohmsk. Vanligvis er overgangen likerettende etter pådamp av metall. Likerettende overganger fungerer som en diode med lav terskelspenning i forhold til det pn-dioder har, og kalles Schottky-dioder. Barrieren i en metall-halvleder overgang kalles for Schottky barriere, etter Walter Hermann Schottky som i 1938 utga en teori som forutså barriere-effekten. Den første modellen som beskriver Schottky barrieren, Schottky-Mott modellen, ble publisert i 1939 [5]. I høyfrekvente kretser hvor rask utladning er ønskelig, brukes Schottky-dioder fremfor vanlige pn-dioder. I

andre tilfeller der halvledere kun skal termineres elektrisk i en krets, er det ikke ønskelig med Schottky-barriere. Det er da vanlig å varmebehandle enheten slik at en metall-diffusjon fra metallet og inn i halvleder skal gi doping av halvlederen. Doping av halvlederen minsker ikke barrierehøyden, men barrierebredden blir smalere, og ladningsbærere kan tunnellere i gjennom barrieren. Deplesjonssonen i halvlederen minker med økt dopingkonsentrasjon. Spenningsfeltet over deplesjonssonen trenger derfor ikke være like stort for at ladningsbærere skal klare å komme over, siden avstanden mellom metall/halvleder-overgang og ikke-ionisert halvleder minker. Med tunnelling vil det gå strøm igjennom kontaktflaten også ved svært lave spenninger, og overgangen sies å være ohmsk. For likerettende Schottky-dioder er elektrisk ledning i overgangen asymmetrisk, slik at IV- responsen likner en vanlig pn-diode. I én retning vil ladningsbærerne oppleve en energibarriere de må overkomme. Schottky-dioder har også en fordeling som pn-dioder, der halvleder er p-type fungerer metallet som n-type. Der halvleder er n-type, vil metallet få et lite sjiktet med oppsamling av hull ved overgangen til halvlederen. «Utslettelses-sonen» i halvlederen er relativt stor sammenlignet med «utslettelses-sonen» i metallet, siden tettheten av frie ladningsbærere er større i metallet. I tilfellet med p-type halvleder passerer elektroner lett fra metallet og over til halvleder. Men for at elektroner skal gå fra halvleder til metall, må det en økning i potensialforskjell til for at den såkalte «break-down» spenningen nås og elektroner strømmer fra halvleder til metall.

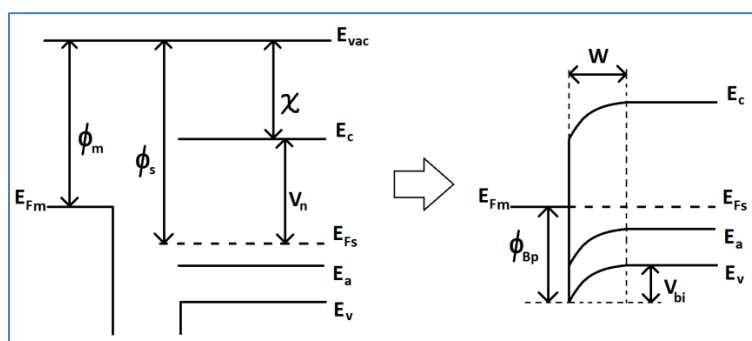


Figur 1.3.1 Likerettende metall/halvleder-overgang med n-type halvleder

Før et metall og en p-type halvleder settes sammen, antas fermi nivået i halvleder E_{Fs} å være lavere enn fermi nivået i metallet E_{Fm} . E_{Fs} er også nærmere øvre del av valensbåndet E_v enn nedre del av ledningsbåndet E_c . Se figur 1.3.2. Når de settes sammen vil det derfor gå en strøm av frie ladningsbærere fra halvleder til metall, frem til $E_{Fm} = E_{Fs}$, vist til høyre på figur 1.3.2. For n-type halvledere vil frie elektroner fra ledningsbånd strømme inn i metallens halvfulle ledningsbånd, og for p-type vil frie hull strømme fra valensbånd inn i metallet. I overgang vil det dannes en elektrisk potensialbarriere ϕ_{Bp} .

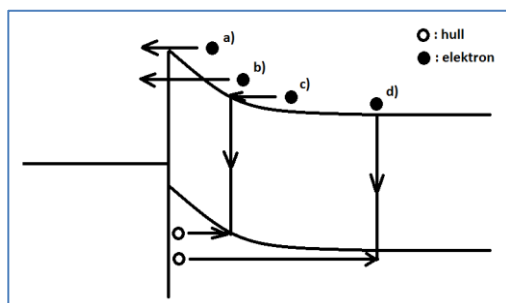
Schottky barriere er ønskelig å minimere i blant annet termoelektriske moduler, hvor funksjonen kun er elektrisk terminering. For en termoelektrisk modul må Schottky barrieren overvinnes én gang for hver halvleder-del, og samlet sett kan dette representere en relativt stor motstand når antall søyler av halvledere er flere hundre i antall. Størrelsen på Schottky barrieren er i utgangspunktet differansen mellom arbeidsfunksjonen til metallet og elektron affiniteten i halvlederen. Men energi-tilstander ved metall/halvleder-overgangen (interface-states) og image-force redusering av barrieren gjør beregning av ϕ_{Bp} vanskelig. Arbeidsfunksjonen i metall ϕ_m er energiforskjellen mellom E_{Fm} og E_{vac} . Elektron

affiniteten χ i halvleder er energiforskjell mellom laveste energi i ledningsbånd og vakuum. For en n-dopet halvleder består halvlederen av donatoratomer som lett gir fra seg elektroner. Elektronene nærmest metallet vil bevege seg over til ledningsbåndet til metallet for å få laveste oppnåelige energitilstand. Området med ioniserte donatoratomer som etterlates av disse elektronene, kalles utslettelsessonen. Volumet av dette området er begrenset fordi det skapes en potensial barriere som elektronene må overgå for at flere elektroner fra halvlederen skal komme seg over til ledningsbåndet til metallet med lavere energi. Etter at likevekt er nådd er Fermi nivået for halvmetall og metall likt.



Figur 1.3.2. Energibånddiagram for metall og p-type halvleder før og etter sammensetting

Innbygd potensial V_{bi} er spenningspotensialet ved likevekt. Det er flere måter ladningsbærere kan komme seg forbi barrieren på slik at det går strøm. Termionisk emisjon over barrieren er kun én av flere mekanismer, se figur 1.3.3.



Figur 1.3.3. Transportmekanismer over barrieren for n-type halvleder under foroverspenning. a) termionisk emisjon, b) kvantemekanisk tunnelering, c) rekombinasjon i space-charge regionen, d) rekombinasjon i nøytral region (som også er kalt hull-injeksjon).

Termionisk emisjon er en varmeindusert transportmekanisme av ladningsbærere fra en overflate eller over en potensialbarriere. Termisk energi tilført ladningsbæreren overgår da arbeidsfunksjonen, som er den bindende energien som holder på ladningsbæreren. Ladningsbærere kan være elektroner eller ioner (i eldre litteratur kalt termioner). Etter emisjon av ladningsbæreren sitter det igjen en like stor ladning med motsatt fortegn der termionet emitterte fra. Dersom en spenningskilde er tilkoblet i riktig vei, blir ladningen som sitter igjen nøytral.

1.4 Cu-ZnSb kontakter

Det er ikke beskrevet detaljer om Cu-ZnSb kontakter før, og det er en av årsakene til at denne oppgaven har vitenskapelig interesse og praktisk betydning. Arbeidsfunksjonen til Cu er 4.42 eV [31] men elektron affiniteten for ZnSb er ikke kjent. Dersom elektron affiniteten av ZnSb hadde vært kjent, kunne Schottky-barrieren i Cu/ZnSb-overganger til en viss grad vært forutsett:

$$\phi_B = \phi_m - \chi \quad (1.4.1)$$

(+ bidrag fra grenseflatetilstander)

Derfor er Schottky-barrieren i utgangspunktet totalt ukjent. Grenseflate-tilstander er alltid ukjente og påvirker barrierehøyden, så selv om elektron affiniteten til ZnSb var kjent ville det være stor usikkerhet i estimeringen. Som nevnt i kapittel 1.3 er det en forutsetning at metallatomene kan dope halvleder for å få til tunneling gjennom barrieren. Cu oppfører seg som en akseptor i ZnSb-strukturen, så en Cu-diffusjon og påfølgende doping vil føre til at ZnSb blir p-type dopet. Barrieren forventes da å bli smalere slik at tunneling kan skje. For p-type ZnSb trenger det derfor ikke å være en ulempe at litt Cu diffunderer inn i ZnSb-materialet. Fasediagram for Cu-ZnSb er i hovedtrekk kjent. Binært fasediagrammet for ZnSb er vist i figur 1.2.2, CuZn i figur 1.4.2 og CuSb i figur 1.4.3. Ternære fasediagram for Cu-Sb-Zn er vist i figur 1.4.4. Fasediagrammene viser hvilke faser som kan oppstå og være i likevekt. Siden varmebehandlingene skjer i en kort tidsperiode vil ikke systemet nødvendigvis komme til likevekt. Hvilke faser som oppstår kan være dominert av kinetikk. Nye faser i Cu/ZnSb-sjiktet kan gjøre at Schottky-barrieren ikke blir i Cu/ZnSb-overgangen, men fra en annen metallisk forbindelse enn Cu til ZnSb. Diffusiviteten av hvert enkelt grunnstoff i Cu, ZnSb og eventuelt de forbindelsene som måtte dannes, har betydning for hvor raskt reaksjoner kan skje og nye forbindelser kan oppstå.

De binære fasediagrammene forteller hvilke faser som kan forventes der kun to og to grunnstoff er tilstede. Men for et system bestående av både Cu, Zn og Sb blir det et fasediagram med 3 dimensjonal form som et triangulært prisme. Dette er ikke å oppdrive fra litteratur. Det ternære fasediagrammet for Cu-Sb-Zn ved romtemperatur blir på sett og vis grunnflaten til det triangulære prisme som må til for en fullstendig fasediagrambeskrivelse. For en ikke-varmebehandlet Cu/ZnSb-prøve vil det i utgangspunktet være 100% Cu i Cu-film og 50% av både Zn og Sb i ZnSb-materialet. Figuren 1.4.4 viser at dette er to faser som ikke er sammen i likevekt. Systemet ønsker derfor faseovergang og noe må skje. Den eneste Cu-forbindelsen som er i likevekt med fasen ZnSb med 50 atomprosent av både Zn og Sb, er messingforbindelsen Cu_5Zn_8 . Dette sees av den rette likevektslinjen tegnet fra ZnSb til Cu_5Zn_8 i figur 1.4.4. Derfor kan det forventes en gradvis dannelse av Cu_5Zn_8 i Cu/ZnSb-overgangen. Med en gang Cu_5Zn_8 er dannet er det så en mulighet for at ren Sb kan være tilstede i likevekt. Likevektsstrek ved ren Sb er tegnet videre til $\text{Cu}_{1.05}\text{Zn}_{0.95}$, og fra $\text{Cu}_{1.05}\text{Zn}_{0.95}$ til både Cu_3Sb og Cu_2Sb . Denne rekkefølgen for hvilke forbindelser som kan være i likevekt gjør at det kan oppstå en lagvis fordeling. Fordelingen av disse forbindelsene, med Cu-, Zn- og Sb-diffusjon mellom seg, kan kanskje se ut som følgende skissert i figur 1.4.1.

Cu		Cu		Cu		Cu		Cu
	→		→		→		→	
								Cu ₃ Sb + Cu ₂ Sb
						Cu _{1.05} Zn _{0.95}		Cu _{1.05} Zn _{0.95}
				Sb		Sb		Sb
		Cu ₅ Zn ₈		Cu ₅ Zn ₈		Cu ₅ Zn ₈		Cu ₅ Zn ₈
ZnSb		ZnSb		ZnSb		ZnSb		ZnSb

Figur 1.4.1 Estimert stegvis fordeling av forbindelser som kan dannes i Cu-Zn-Sb systemet

Som nevnt er varmebehandlingen av Cu/ZnSb-prøvene i denne oppgaven tidsbegrenset, og ingen av disse forbindelsene er nødt til å dannes siden systemet ikke rekker å komme i likevekt. Av de binære fasediagrammene kan det sees at ren Cu, Cu_{1.05}Zn_{0.95}, Cu_{0.2}Zn_{0.8} og ren Zn er i likevekt med Cu₅Zn₈ i områder der Sb er fraværende. Diffusiviteten av Sb antas å være mindre enn for Zn i ZnSb og Cu, og slike områder i Cu-filmen nær Cu/ZnSb-overgangen kan oppstå. Der vil da eventuelt alle disse forbindelsene kunne være tilstede nær likevekt. Antagelig vil det her være en større del av forbindelsene med høyest andel Cu, siden fraværet av Sb typisk er i Cu-filmen, som også er stedet hvor Cu er i overfall i forhold til Zn. Når det gjelder Zn-diffusjon ut av ZnSb-struktur og Cu-diffusjon inn i ZnSb, kan det oppstå områder med overvekt av Cu og Sb og fravær av Zn. Også i Cu-filmen kan det kanskje noen steder bli en overvekt av Sb i forhold til Zn, og Cu₁₁Sb₃, Cu₂Sb og ren Sb vil være i likevekt med ren Cu.

Ternært fasediagram sier ikke noe om hvor raskt faseovergangene skjer. Diffusjonshastigheter styrer hvilke faser som kan dannes. Alle forbindelser i naturen ønsker den laveste energitilstanden og dermed den mest stabile innordningen. Tilstanden med ren Cu og ren ZnSb kan være et slags lokalt energiminima for energitilstanden til Cu-Sb-Zn systemet, slik at det trenges en økning i energi i form av varmebehandling for at faseovergangenene fra ZnSb og Cu til Cu₅Zn₈ og Sb skal skje relativt raskt og være registrerbart. Tilføres nok termisk energi som er lik eller større enn terskelspenningen skissert i figur 1.4.5, vil forbindelsene ved det globale energiminima dannes. E_{cell} er total energi av et konstant antall Cu-, Zn- og Sb-atomer i en supercelle.

Over alle temperaturer over absolutt nullpunkt vil det skje en diffusjon i Cu/ZnSb-overgangen. To typer utgangspunkt for diffusjon er beskrevet med løsninger av Fick's 2. lov; konstant dopantkonsentrasjon på materialoverflaten (predeponering) og en bestemt dopantmengde i overflaten (drive-in). For Cu-film på ZnSb antas det at en filmtykkelse på 200 nm er nok til å gi konstant overflatekonsentrasjon C_s av Cu (fast stoff løselighet av Cu i ZnSb), og løsningen for predeponering kan beskrive diffusjonsmekanismen:

$$C(z, t) = C_s \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right), t > 0 \quad (1.4.2)$$

, med grensebetingelsene:

$$C(z, 0) = 0$$

$$C(0, t) = C_s$$

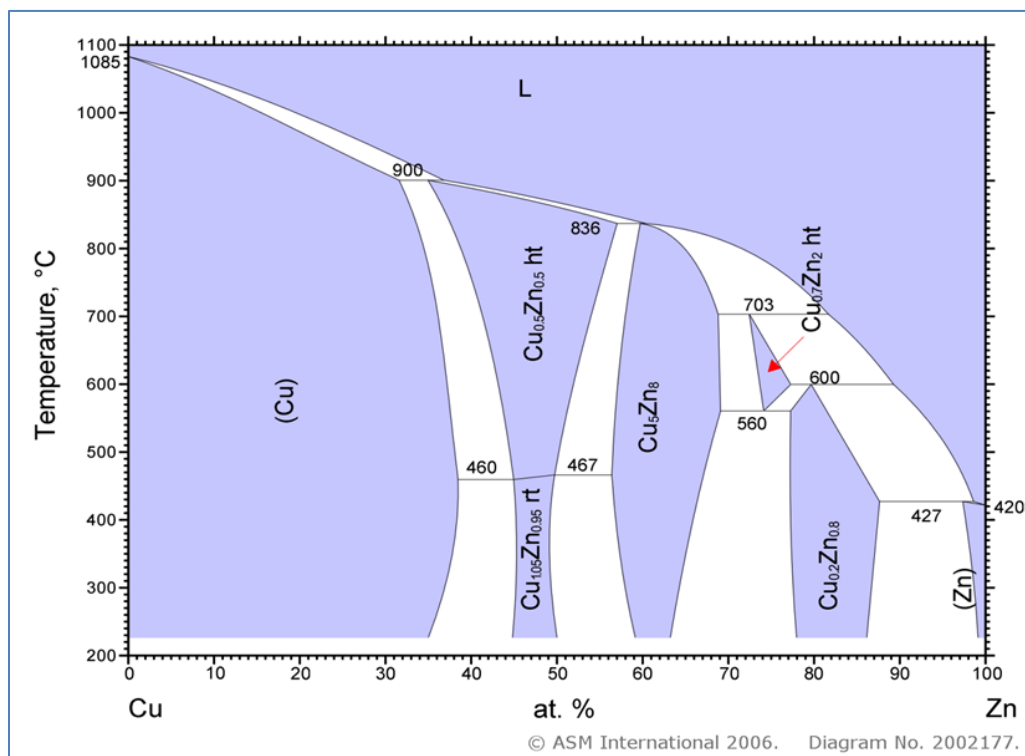
$$C(\infty, t) = 0$$

Diffusjonskoeffisienten D antas konstant i tid og rom. Dette er for så vidt en kraftig forenkling som stemmer best overens med diffusjon av små konsentrasjoner i homogene en-krystaller. I tilfeller som diffusjon for herding av stål og diffusjon av små konsentrasjoner i Si stemmer det veldig bra.

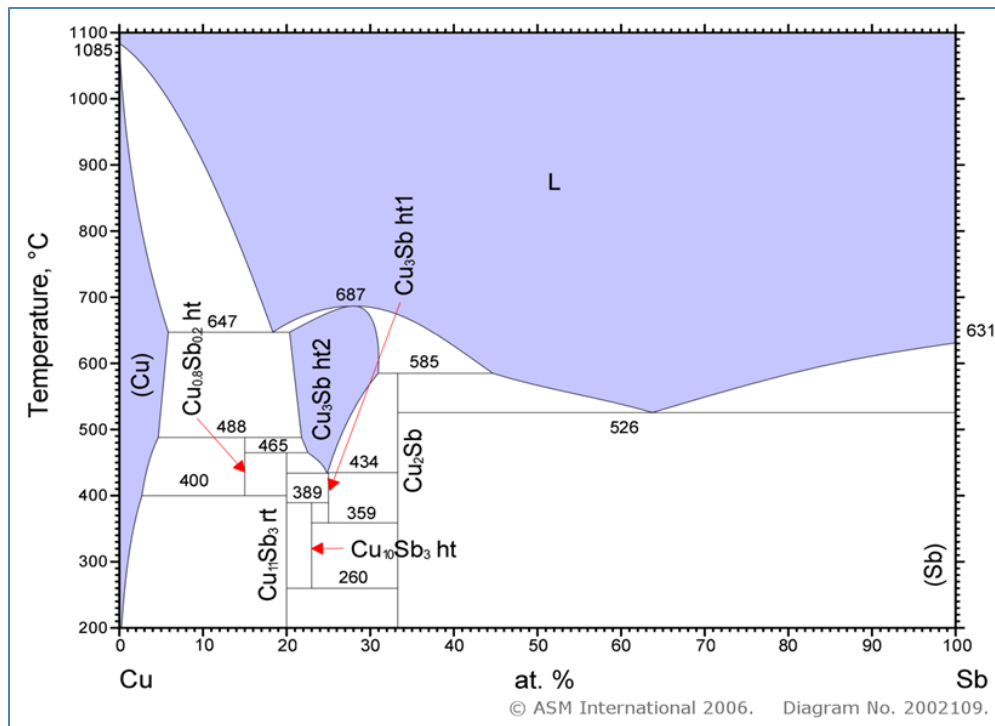
Diffusivitet i et halvledermaterialer kan også være konsentrasjonsavhengig. Dette gjelder spesielt for atomer som kan dope halvlederen, siden de vil forandre likevektsladningsbærerkonsentrasjonen og dermed Fermi-nivået. I polykrystallinske materialer som ZnSb vil korngrensediffusjon dominere ved lave temperaturer. Ren korngrensediffusjon kalles c-type diffusjon. Når temperaturen øker kan bulkdiffusjon i gjennom krystallkornene bli mer fremtredende. Mer fremtredende bulkdiffusjon sammen med korngrensediffusjon kalles b-type diffusjon. A-type diffusjon er definisjonen av stor bulkdiffusjon i gjennom krystallkornene sammen med korngrensediffusjon. Temperaturer opp til 400 °C kan bidra til en merkbar diffusjon Cu mellom ZnSb. Diffusjon av Cu kan også skje på overflaten av ZnSb, slik at mengden av Cu i karakteristisk krystallstruktur blir mindre ved oppvarming og XRD-signal for Cu vil minke. Det er stor spenning i om det vil være spor av Zn eller Sb i Cu-filmen etter oppvarming.

Generelt kan reaksjonsraten til termisk induserte reaksjoner beskrives svært nøyaktig med en Arrhenius likning, se likning (1.4.3). Reaksjonsratekonstanten k representerer strukturforandrings hastigheten, som er eksponensielt avhengig av temperaturen T . Dette betyr at selv en relativt liten temperaturøkning kan føre til en mye raskere strukturforandring.

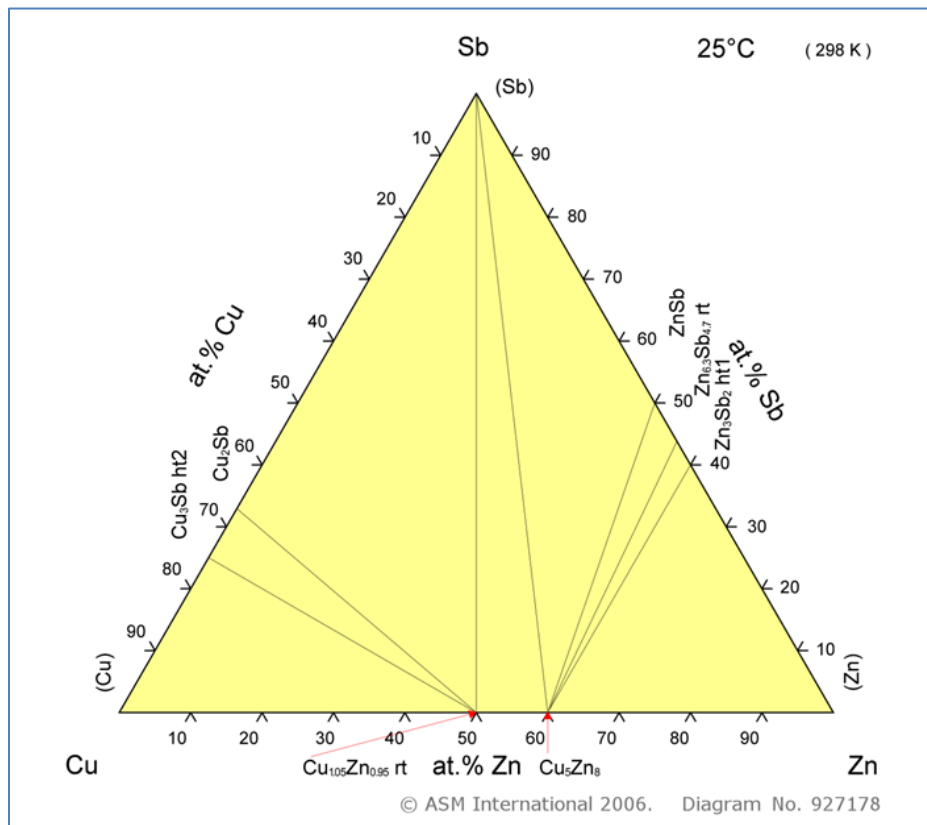
$$k = Ae^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (1.4.3)$$



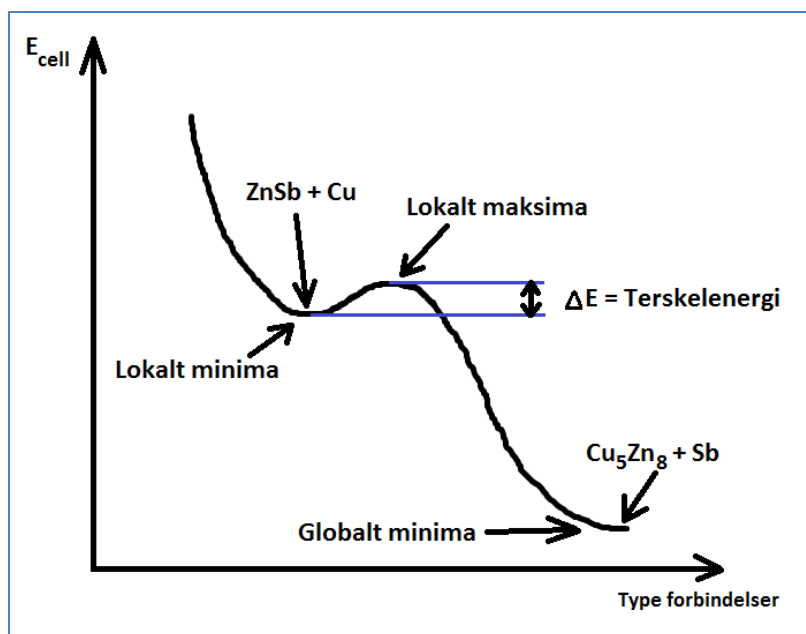
Figur 1.4.2 Binært fasediagram for CuZn [24]



Figur 1.4.3 Binært fasediagram for CuSb [25]



Figur 1.4.4 Ternære fasediagram for Cu-Sb-Zn [30]



Figur 1.4.5 Skisse av varmegenerert faseovergang for Cu-Sb-Zn

2 Eksperimentelle metoder

Dette kapittelet skal gi innblikk i grunnleggende teorier tilknyttet de forskjellige målemetodene som brukes i oppgaven, samt praktisk fremgangsmåte for prøveoppbehandling og målinger.

2.1 Karakterisering av ZnSb-prøvene

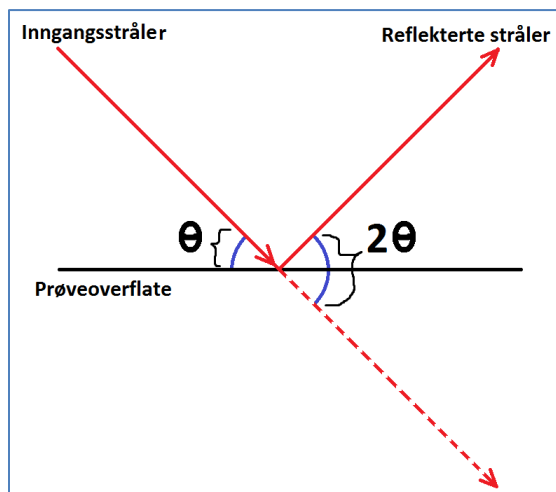
Alle ZnSb-prøvene som skal brukes i oppgaven er ferdig sintret på SMN av medveileder Kjetil Valset. Første mottatte ZnSb-prøve skal karakteriseres med pulverrøntgendiffraksjon i et røntgendiffraksjonsinstrument (XRD-instrument), for å se at det virkelig er ZnSb-materiale og se renheten av det. I tillegg skal Hall-måling gjøres for å bestemme elektriske egenskaper til ZnSb-materialet. For å få et bedre bilde av mulige diffusjonsmekanismer for Cu i ZnSb, forklares sintringsmetoden kort:

Generelt kan sintring gjøres for å lage pulvermetallurgiske og keramiske materialer [23]. Sintring av et materiale vil si å skape sterke bindinger mellom svært små partikler som er knuste smådelar av en større sammensmeltet blanding. For å lage ZnSb-materiale smeltes det sammen 50 atomprosent av både Zn og Sb i vakuum. Sammensmeltet klump blir lagt i en kule-mølle for å knuses til et så fint pulver som mulig. Dette pulveret av tidligere sammensmeltet Zn og Sb pakkes i en aluminiumsfolie i en argon-atmosfære og trykkes ned i en beholder med et stempel. Beholderen og stempelet er begge av karbon for å tåle høy temperatur og høyt trykk. Beholder med ZnSb-pulveret i aluminiumsfolie og stempel sitter nå sammen, og monteres i en ovn med trykkstempler for sintring. Sintringsprosessen kan nå starte, og temperatur og trykk justeres rett oppunder grensen til fullstendig sammensmelting av pulveret. Slik får de svært små

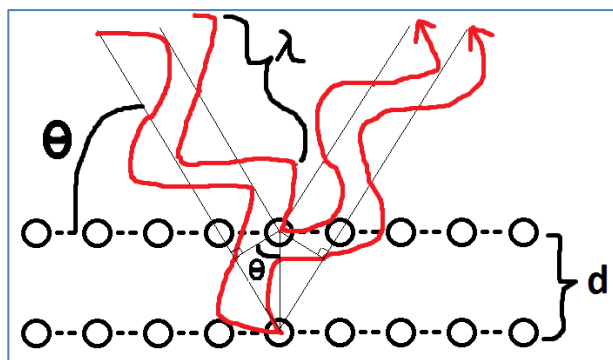
ZnSb-partiklene sterke mellomkorn-forbindelser og opprettholder en jevn fordeling av Zn- og Sb-atomer. Dette skjer på grunn av atomdiffusjoner mellom korngrensene. Dersom temperaturen og trykket blir for høyt, vil en uønsket sammensmelting skje og Zn- og Sb-atomer vil samle seg i hver sine områder og gjøre ZnSb-prøven inhomogen. Diameteren til kornstørrelsene i et svært godt sintret materiale kan være ned mot ~ 2 nm.

2.1.1 Pulverrøntgendiffraksjon

Første mottatte ZnSb-prøve skal analyseres med pulverrøntgendiffraksjon for å se om prøven er ren ZnSb uten for mange andre ZnSb- støkiometrier. Analysen gjøres ved å pulverisere ZnSb-prøve og feste dette finkornede pulveret på prøveholder for analyse i et XRD-instrument. Pulveret fordeles fint i prøveholder og isopropanol dryppes over, slik at pulveret ligger som en tynn hinne på prøveholder etter fordampning av isopropanol. XRD-analyse er en ikke-destruktiv målemetode for strukturbestemmelse siden røntgenstråler ikke har nok energi til å påvirke atomstrukturer. Bølgelengden λ til røntgenkilden er tilnærmet lik diameteren på atomene i krystallstrukturen (~ 0.2 nm). Strålene sendes mot prøven og reflekteres i atomene i strukturen. Intensiteten av reflekterte røntgenstråler i prøven registreres med tilhørende utgangsvinkelen 2θ som vist i figur 2.1.1.1. Bragg's lov må oppfylles for å få konstruktiv interferens og signalstyrke kraftigere enn bakgrunnsstøyen, vist i figur 2.1.1.2. Skissert 2θ -verdi for detektert reflekterte stråler er vinkelen mellom reflekterte stråler og ikke-reflekterte stråler, og det er denne vinkelen som brukes videre i analyse av XRD-resultater. Signalutslag plottet som funksjon av 2θ -verdi kalles diffraktogram.



Figur 2.1.1.1 Prinsippskisse av XRD-analyse



Figur 2.1.1.2 Skisse av Bragg's lov, $n = 1$

Ved å vite innfallsvinkelen θ og bølgelengden λ på røntgenstrålene, kan avstanden d mellom atomplanene i et krystallgitter av atomer beregnes, som skissert i figur 2.1.1.2. Krystalliserte faser av materialer har en særegen og repeterende måte å innordne atomene i, som er den mest stabile og lavenergiholdige innordningen av atomene som inngår. I likhet med alle fysiske systemer i verden ønsker også krystallstrukturer å oppnå et globalt minimum med lavest mulig energi. Den minste 3-dimensjonale delen av et krystallgitter som alene kan beskrive hele krystallen ved å repetere seg selv i alle retninger, kalles

enhetscellen. Enhetscellen for hver type krystalliserte fase har sin egen kombinasjon av krystallstruktur og dimensjon på enhetscellen. Når bølgelengden av røntgenstrålen er kjent, er det derfor nok å vite enhetscelletype og enhetscelleparametere til materialet som ønskes å detektere for å vite hvilke 2θ -verdier materialet skal gi utslag ved. Bragg's lov beskriver dette fenomenet på en enkel og eksakt måte [4], se likning (2.1.1.1). Atomplan med avstanden d vist på figur 2.1.1.2 gjør at røntgenstråler med innfallsvinkelen θ og bølgelengden λ fortsatt er i eksakt samme fase etter refleksjon med atomer, som før de ble reflektert i materialet. Dersom de ikke er i nøyaktig lik fase etter refleksjon skjer destruktiv interferens, og kun bakgrunnsstøy registreres i detektor. Reflektert stråle i nederste atomplan i figur 2.1.1.2 får en ekstra reisevei på $2 \cdot$ største katet i trekant skissert mellom atomlagene. For at fasene til strålene skal være like også etter refleksjon, må en halv bølgelengde λ være lik dette katet:

$$\frac{1}{2}\lambda = d \sin\theta$$

, som figuren viser. Dette er største bølgelengde som får konstruktiv interferens ved denne atomplanavstanden og inngangsvinkelen. Neste bølgelengde som gir konstruktiv interferens er $\lambda = d \sin\theta$, som er halvparten av forrige bølgelengde. Generalisert uttrykk for konstruktiv interferens blir:

$$\frac{1}{2}n\lambda = d \sin\theta$$

, som fører til Bragg's lov:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.1.1.1)$$

XRD-instrumentet som skal brukes står på ved Kjemisk institutt og har røntgenkilden Cu K-alpha med karakteristisk stråling $\lambda = 0.1540598$ nm, Bragg-Brentano geometri og Ge (111) monokromator. Se figur 2.1.1.3 og figur 2.1.1.4.



Figur 2.1.1.3 XRD-instrument ved Kjemisk institutt. Røntgenkilde Cu K-alpha ($\lambda = 0.1540598$ nm), Bragg-Brentano geometri og Ge (111) monokromator.

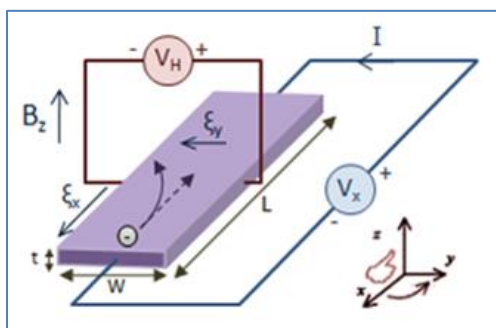


Figur 2.1.1.4 Røntgenkilde og sensor holdes i lik vinkel θ over prøveholderen. Automatisert innmating av nye prøveholdere fra de to stativene med 15 prøveplasser hver.

2.1.2 Hall-måling

Hall-måling skal gjøres av første mottatte ZnSb-prøve for å karakterisere resistivitet, ladningsbærertetthet og Hall-mobilitet. Dette vil bli grunnlaget for beregninger som gjøres i forkant av blant annet TLM-målinger.

I et magnetisk felt blir partikler påvirket og dratt mot en bestemt retning, som i utgangspunktet er en sirkulær påtvunget bevegelse for mobile ladede partikler. Ladningsbærere som elektroner og hull vil avbøyes til hver sin side når et spenningsfelt settes opp over et materiale i et magnetisk felt. På figuren 2.1.2.1 vises det hvordan elektroner trekkes til den ene siden av materialet. Hull vil trekkes til motsatt kant av materialet i forhold til elektronene. Slik samler det seg opp elektroner og hull på hver sin side, og mengden av disse måles med et voltmeter over sidene. Målt spenning som følge av ladningsoppsamlingene på sidene kalles Hall-spenning, V_H . Med kjente parametre V_x og B_z og målt spenning V_H , kan resistivitet, ladningsbærertetthet og Hall-mobilitet beregnes. Hall-målingene gjøres ved MiNaLab med instrumentoppsettet Dovregubben's Hall.



Figur 2.1.2.1 Hall-effekt på elektroner i et magnetisk felt. Drivspenning V_x og magnetisk felt B_z er kjent, og induisert spenningsfelt som følge av Hall-effekt på ladningsbærere V_H måles.

2.2 Syntese av Cu-film på ZnSb

All pådamping av Cu på ZnSb i denne masteroppgaven gjøres med termisk pådamping i renrom på MiNiLab. Før pådamp av Cu vaskes prøver først med aceton i ultralydbad, og så isopropanol i samme ultralydbad. Etter vask skylles de i deionisert vann og blåses tørre med trykkluft. Hvor godt Cu kommer til å hefte seg til ZnSb-overflaten er usikkert, siden metallatomer holdes sammen av svake van der Waals-bindinger. Men dersom det ikke er antydning til at Cu-film flusser av med en gang, kan prøven brukes videre til de forskjellige målingene. Eventuell avflassing av Cu kommer av indre stress i pådampede metall-filmer. På grunn av atomer som ikke får innordnet seg i ideelt krystallmønster blir atomavstander større og mindre i forhold til ideell avstand. Elektronstrålefordampning (e-beam fordampning) kunne vært brukt i stedet for termisk pådamping, men Cu er et grunnstoff som ikke er ønskelig i e-beam instrumenter

på grunn av forurensingen den utgjør for andre prøver i ettertid. Bruk av e-beam ville mest sannsynlig gi bedre heft til ZnSb-substratet. Termisk pådamping med skyggemaske har forøvrig den letteste prosedyren og tar ikke like lang tid som for e-beam instrumentet. Etter Cu-på damp kan ingen sterke vaskemidler brukes, og i hvert fall ikke ultralydbad som ville ristet av Cu-filmen. Hver skyggemaske bør testes med Cu-på damp på Si-wafer for å se hvor godt mønsteret blir før prøvene dampes på. Grunnstoffkilder med 99.99% renhet for både Cu, Zn og Sb er brukt i prøveopparbeidingen.

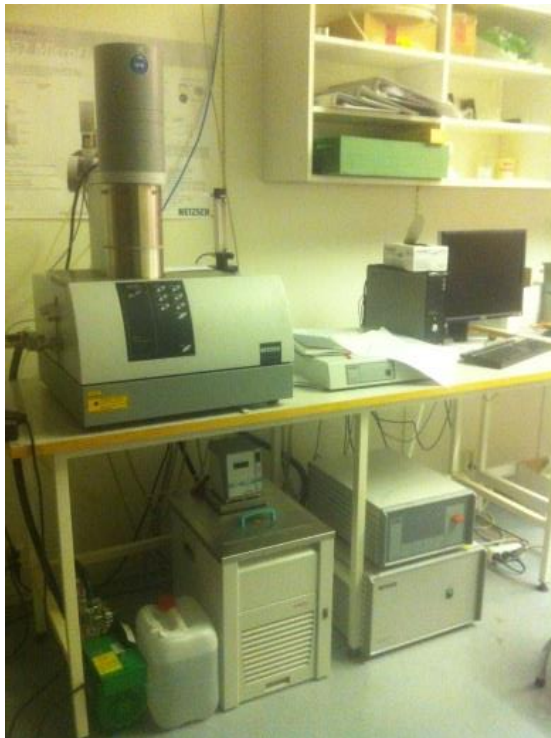


Figur 2.2.1 Cu-pellets som legges i oppvarmingsbeholder for metallkilden

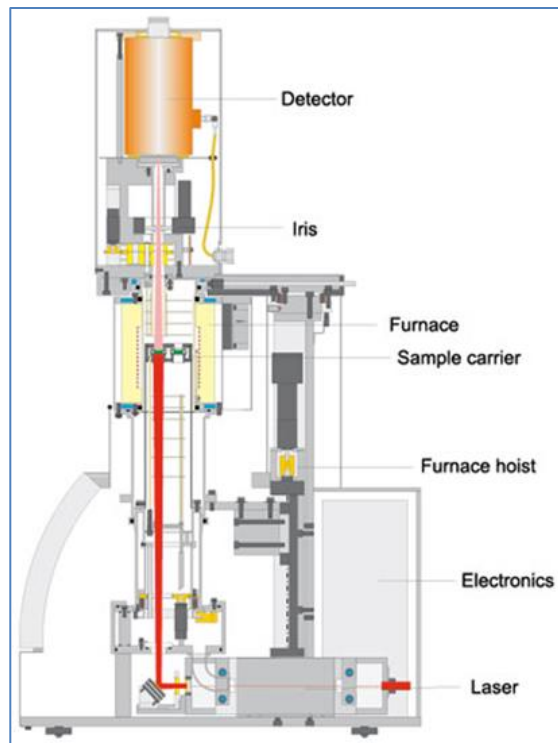


Figur 2.2.2 Termisk pådamper i renrom på MiNaLab

Ved varmebehandling etter på damp vil Cu-filmen bakes, og den kommer til å sitte bedre på ZnSb-overflaten. Som oppvarmingsovn blir Laser Flash-instrumentet på MiNaLab brukt, se figur 2.2.3 og figur 2.2.4. Instrumentet er beregnet på å måle varmeledningsevne ved forskjellige temperaturer, der varmeelementer rundt prøveholderen holder stabil temperatur mens en IR-detektor over prøven måler effekten av raske laserpulser fra undersiden. For varmebehandlingen av Cu/ZnSb-prøvene styres varmeelementene manuelt, uten bruk av laser eller IR-detektor. Atmosfæren i instrumentet er inert N_2 med 1 atm trykk for å unngå oksidering av prøvene. Temperaturene for varmebehandling brukt i denne oppgave tilsier at ingen reaksjoner skal skje med N_2 -atmosfæren.



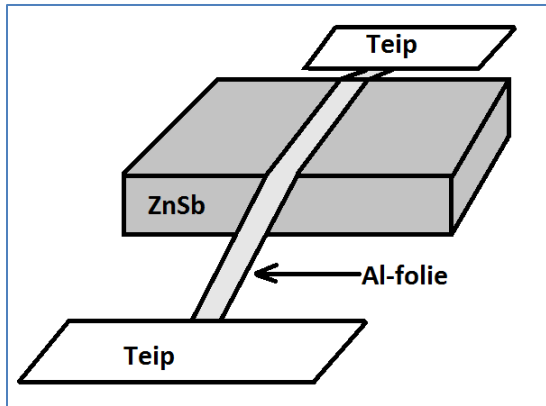
Figur 2.2.3 Laser Flash LFA 457 ved MiNaLab



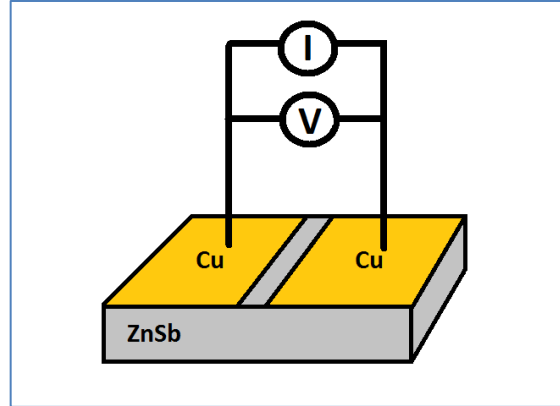
Figur 2.2.4 Oppbygning og prinsippsskisse av Laser Flash ved MiNaLab

2.2.1 Baksidekontakt for måling av Schottky-barriere

For karakterisering av Schottky-barrieren med IV-målinger, må det være en ohms baksidekontakt på ZnSb-prøven, slik at bidraget til Schottky-barrieren kun kommer fra frontkontakter. Mest sannsynlig må baksidekontakten etter Cu-pådamping varmes opp for få overflate-dopet ZnSb-materialet som gir ohmske kontakter. Det er interessant for resten av oppgaven å vite ved hvilken varmebehandlingstemperatur Cu/ZnSb-overgangen blir ohmsk, og baksidekontakten for Schottky-målingene kan vise dette. To adskilte Cu-kontakter med så store areal som mulig skal dampes på baksiden av ZnSb-prøven, med skyggemaske som vist i figur 2.2.1.1. Etter pådamp måles IV-responsen over Cu-kontaktene som vist i figur 2.2.1.2. IV-måling før hver oppvarming skal vise ved hvilken varmebehandlingstemperatur kontaktene blir ohmske.



Figur 2.2.1.1 Skyggemasken for to adskilte Cu-kontakter på baksiden av Cu/ZnSb-prøven beregnet for måling av Schottky-barriere



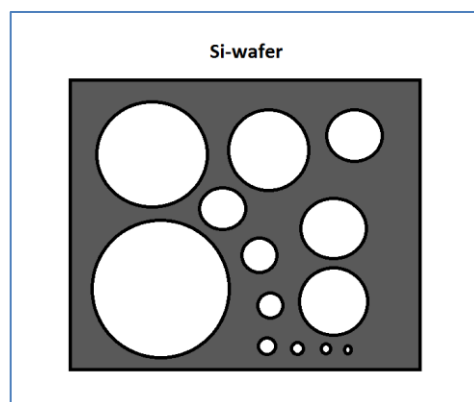
Figur 2.2.1.2 IV-måling av baksidekontakter for å finne varmebehandlingstemperatur som gjør Cu-kontaktene ohmske på ZnSb

2.2.2 Cu-film for måling av Schottky-barriere

Når baksidekontakten av Cu på ZnSb-prøven er ohmsk, skal det dampes på sirkulære frontkontakter av varierende størrelse for karakterisering av Schottky-barrieren. Frontkontaktene må nødvendigvis ikke være sirkulære, men nøyaktig arealberegning av kontakt gjøres lett etter måling av diameter i optisk mikroskop. Skyggemasken lages ved å tilkutte en Si-wafer i Laser Cutter, vist i figur 2.2.2.1. En oppskrift for å etse tilkuttete kanter på Si-skyggemasker ved instrument skal følges. Skyggemasken får et utseende omtrent som skissert i figur 2.2.2.2. Optisk mikroskop vist i figur 2.2.2.3 brukes til å måle diameter av pådampede sirkulære frontkontakter, og figur 2.2.2.4 viser IV-karakterisering av Schottky-barrieren over frontkontaktene.



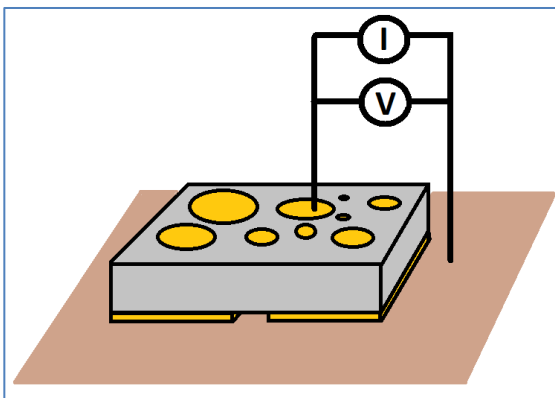
Figur 2.2.2.1 Laser Cutter på MiNaLab som skjærer med laser i Si, glass, kvarts osv



Figur 2.2.2.2 Skyggemasken for å lage sirkulære Cu-kontakter på ZnSb som skal brukes for IV-karakterisering av Schottky-barriere



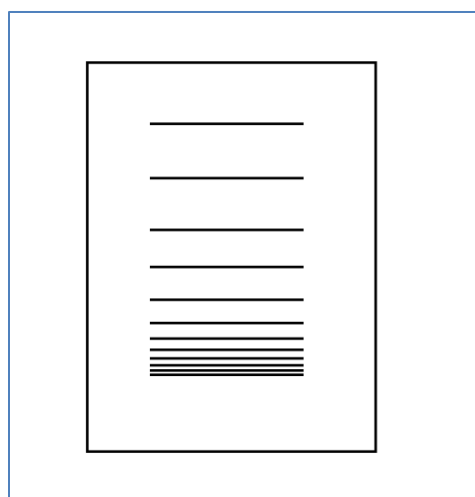
Figur 2.2.2.3 Optisk mikroskop i renrom på MiNaLab brukes til å studere skyggemasker, og lengder og areal av Cu-kontakter



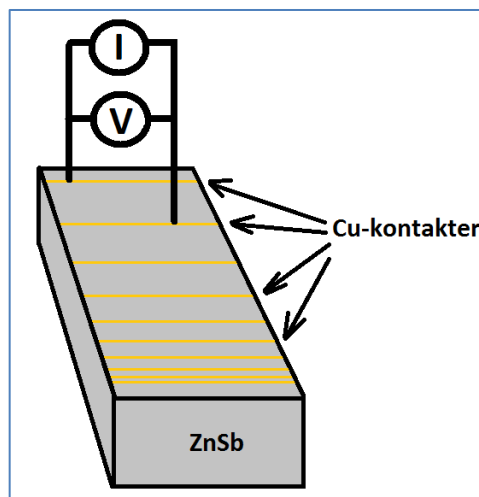
Figur 2.2.2.4 IV-måling av sirkulære frontkontakter via ohmsk baksidekontakt og Cu-plate som Cu/ZnSb-prøven er plassert på

2.2.3 Cu-film for måling av kontaktmotstand

Som nevnt i kapittel 2.3.3 er det ønskelig med en smal ZnSb-prøve med smale Cu-kontakter fra langside til langside for å unngå kanteffekter. Skyggemasken skal lages av 100 μm tykk molybden-film som kuttes til med laser-kutteren samme Laser Cutter nevnt i kapittel 2.2.2. Både omrisset av skyggemasken og spaltene for TLM-mønsteret kuttes til med Laser Cutter. Etter pådamp av kontakter skal sidekantene pusses litt, slik at ingen Cu-belegg på sidene kan føre til kortslutning av kontaktene. Det er spesielt viktig om kontaktavstanden er liten, og om maskeåpningen går litt ut til siden fra prøven under pådamping så Cu-damp slipper til. Optisk mikroskop nevnt i kapittel 2.2.2 brukes for fortløpende studering av Mo-skyggemasken.



Figur 2.2.3.1 Skyggemaske av Mo-film for å dampe på smale Cu-kontakter til bruk i TLM-metode for beregning av spesifikk kontaktmotstand



Figur 2.2.3.2 IV-måling av nærliggende kontaktpar av Cu på ZnSb-prøve for beregning av spesifikk kontaktmotstand

2.3 Elektrisk karakterisering av Cu/ZnSb-overgang

Cu/ZnSb-overgangen skal studeres elektrisk med IV-målinger for å detektere Schottky-barrieren på sirkulære Cu-kontakter med kjent areal. I tillegg skal spesifikk kontaktmotstand beregnes med IV-målinger utført med TLM-metoden.

2.3.1 Varmebehandling og IV-målinger av baksidekontakt

Det er nødvendig med en ohmsk bakside slik at den eneste Schottky-barrieren er kontakten med nøyaktig målt areal på forsiden av prøven. ZnSb-prøven skal brukes til måling av Schottky-barriere. Det forventes en Schottky-barriere etter Cu-på damp, som da mest sannsynlig trenger å varmebehandles før den blir ohms. Denne baksidekontakten blir da også en fin forstudie av hva Schottky-barrieren kunne vise seg å være, og hvilken IV-karakteristikk frontkontaktene kan vise seg å gi. Stegvis varmebehandling på økende temperatur gjøres samtidig med IV-måling over de to adskilte Cu-kontaktene på baksiden.

2.3.2 Karakterisering av Schottky-barrieren med IV-målinger

Når baksidekontaktene for ZnSb-prøven for måling av Schottky-barriere har blitt ohmske, som nevnt i kapittel 2.3.1, blir fremsiden på dampet sirkulære kontakter av Cu med forskjellige arealer. Beregning av Schottky-barrieren skal gjøres med IV-målinger på disse Cu-kontaktene. Ved måling av strømtetthet på Schottky-kontakter er det bra å ha flere sirkelkontakter å måle på, siden prøven kan være inhomogen og noe avvik kan forekomme i resultat-plot. Å beregne Schottky-barrieren i en metall-halvleder overgang ut i fra IV-måling er en av flere karakteriseringsmetoder. Andre metoder er fotoelektrisk metode, CV-måling og fotoelektrisk emisjonsspektroskopi [10], der CV-metoden er den vanligste. For alle metoder må det antas at prøven er homogen. IV-metoden er basert på termionisk emisjonsteori av ladningsbærere over barrieren, og er kun gyldig når transportmekanismene kommer fra termionisk emisjon. Termionisk emisjon gjelder for udopede (intrinsiske; $p=n=n_i$) halvledere og halvledere med lav dopingkonsentrasjon ($< 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Er dopingkonsentrasjonen høyere enn dette, vil mekanismer som tunneling dominere. Bærertetthet i ZnSb-prøvene som skal brukes er målt til å være $2.28 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, så Schottky-barrieren kan beregnes ut fra termionisk emisjonsteori. Nå som ZnSb-materialet er udopet og Cu/ZnSb-overgangen ikke varmebehandlet, vil det mest sannsynlig ikke være tunnelling-effekter.

Strømtettheten J over Schottky-barrieren er ut i fra termionisk emisjonsteori gitt ved likning (2.3.2.1). Idealitetsfaktor n er tilnærmet uavhengig av spenningen, og større enn 1 for ikke ideelle dioder. En ideell diode har $n = 1$. Ved hjelp av likning (2.3.2.1) kan revers metningsstrømtetthet J_0 beregnes ut i fra IV-karakteristikk for metall/halvleder-overgang. Strømtettheten J omgjøres til strøm I ved å dividere på kjent arealet A for metallkontakten. Det er derfor viktig å måle nøyaktig kontaktareal, som lettest gjøres ved å se diameter på en sirkulær kontakt.

$$J = J_0 e^{\frac{qV}{nkT}} \left(1 - e^{-\frac{qV}{kT}} \right) \quad (2.3.2.1)$$

$$I = AJ_0 e^{\frac{qV}{nkT}} \left(1 - e^{-\frac{qV}{kT}}\right)$$

$$\frac{I}{1 - e^{-\frac{qV}{kT}}} = AJ_0 e^{\frac{qV}{nkT}}$$

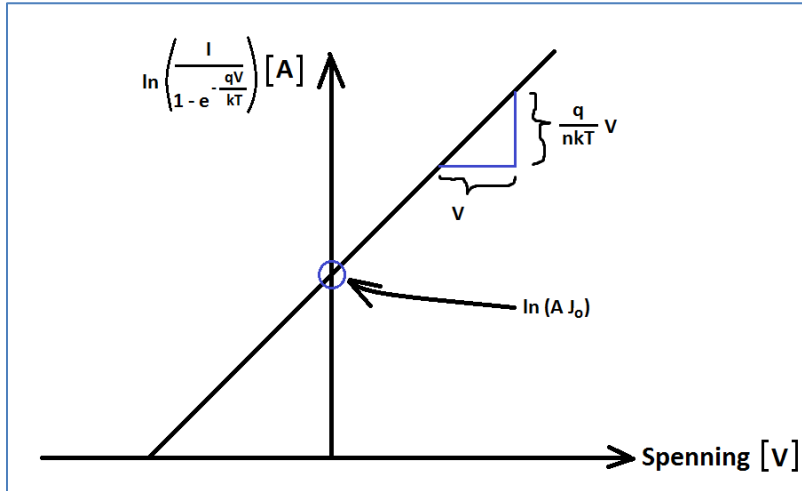
$$\ln\left(\frac{I}{1 - e^{-\frac{qV}{kT}}}\right) = \frac{q}{nkT}V + \ln(AJ_0) \quad (2.3.2.2)$$

Etter IV-måling plottes det en graf med IV-verdiene i likning (2.3.2.2), slik at J_0 kan beregnes fra skjæringspunktet på y-akse med måleenhet $\ln\left(\frac{I}{1 - e^{-\frac{qV}{kT}}}\right)$:

$$e^{(\text{Avlest verdi})} = AJ_0$$

$$\frac{e^{(\text{Avlest verdi})}}{A} = J_0$$

Stigningstallet på grafen $\frac{q}{nkT}$ gir for øvrig verdi av idealitetsfaktoren n . Se figur 2.3.2.1 for skisse av likning (2.3.2.2) plottet med IV-resultater fra en måling av en metall/halvleder-overgang.



Figur 2.3.2.1 Avlesning av skjæringspunkt IV-plot uttrykt med likning (2.3.2.2) gir J_0 når kontaktareal er kjent

Nå som J_0 er funnet, kan effektiv Schottky-barriere ϕ_e for $V=0$ beregnes fra likning som uttrykker J_0 fra likning (2.3.2.3), dersom korrigert Richardson konstant A^{**} er kjent. En gjennomgang av A^{**} gjøres i kapitell 2.3.3.

$$J_0 = A^{**}T^2 e^{-\frac{q(\phi_b - \Delta\phi_{bi})}{kT}} \quad (2.3.2.3)$$

$$\ln(J_0) = \ln(A^{**}T^2) - \frac{q(\phi_b - \Delta\phi_{bi})}{kT}$$

$$\frac{q(\phi_b - \Delta\phi_{bi})}{kT} = \ln\left(\frac{A^{**}T^2}{J_0}\right)$$

$$\phi_b - \Delta\phi_{bi} = \ln\left(\frac{A^{**}T^2}{J_0}\right) \frac{kT}{q}$$

$$\phi_e = \ln\left(\frac{A^{**}T^2}{J_0}\right) \frac{kT}{q} \quad [eV]$$

2.3.3 Karakterisering av kontaktmotstand med transmisjonslinjemetode (TLM)

TLM (Transmission line method) er en metode for å beregne spesifikk kontaktmotstand R_c for metall/halvleder-kontakter. R_c er konstant for en spesiell metall/halvlederkombinasjon. Når R_c er kjent kan motstandsbidraget fra hver enkelt metallkontakt beregnes ut i fra kontakarealet. Kontaktmotstanden for en kontakt R_{pad} er invers proporsjonal med arealet av kontakten A_{pad} :

$$R_{pad} = \frac{R_c}{A_{pad}} \quad (2.3.3.1)$$

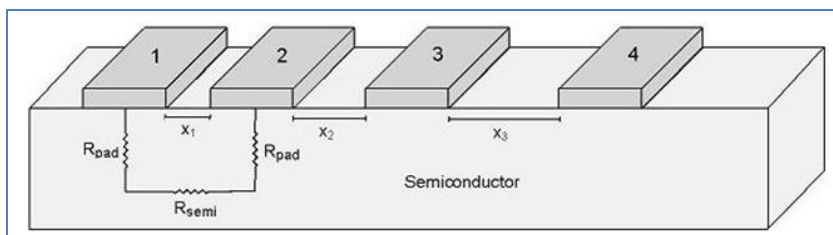
En halvering av arealet doubler motstanden, og med enhetsstørrelser i mikro- og nanoskala kan enkelte kontakter gi kritisk høye motstander. For Cu/ZnSb-kontaktene skal IV-målingene gjøres med et 2-elektrodesystem, og metoden er ganske enkel. Strømmen går fra en probe og inn i en metallkontakt, over en metall/halvlederovergang, gjennom halvleder, over en halvleder/metallovergang og ut av en metallkontakt via en probe.

$$R_{tot} = 2R_{probe} + 2R_{metal} + 2R_{pad} + R_{semi} \quad (2.3.3.2)$$

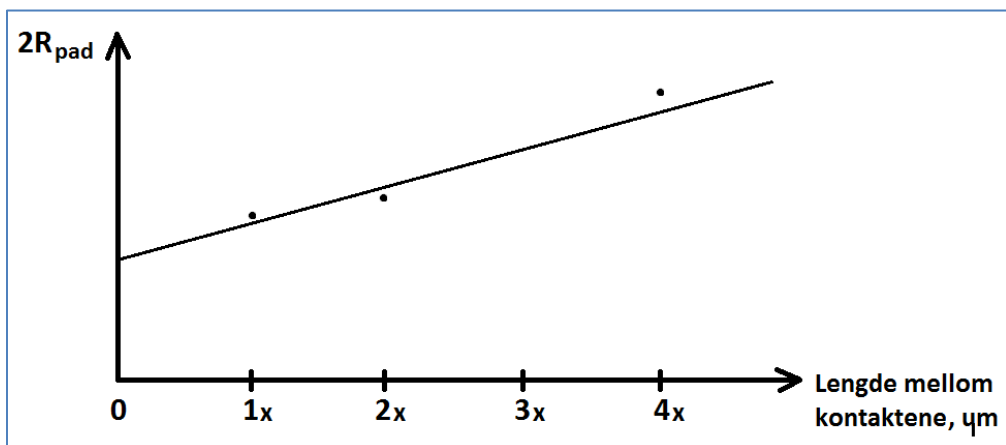
Motstanden i probe/metallovergangen og i metallet er veldig liten i forhold til motstanden i metall/halvlederovergang og halvleder, så de kan sees bort ifra. Uttrykk for total målt motstand R_{tot} blir:

$$R_{tot} = 2R_{pad} + R_{semi} \quad (2.3.3.3)$$

Dersom en IV-måling over to kontakter med avstand 0 kunne vært gjort, ville R_{semi} forsvinne og R_{pad} lett beregnes ved å dividere R_{tot} med 2. Dette er helt mulig, så R_{tot} ved $x = 0$ må estimeres med lineær regresjon etter flere målinger med varierende avstand i mellom kontaktene. Ved å plote R_{tot} som funksjon av avstanden x vil grafen fra lineær regresjon skjære R_{tot} -akse ved $R_{tot} = 2R_{pad}$, se figur 2.3.3.2.

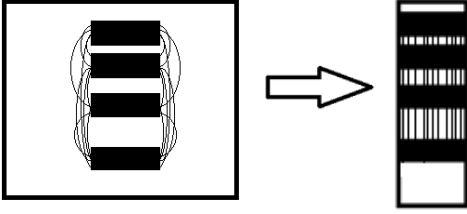


Figur 2.3.3.1 TLM-kontakter på en avlang prøve



Figur 2.3.3.2 R_{pad} avleses med lineær regresjon. Avstanden mellom kontaktene er vist som antall lengdekonstanter x .

For å få maksimalt nytte av små prøver dampes det på kontakter med økende avstand i mellom seg i rett linje, slik at IV-målingene gjøres over alle nærliggende kontaktpar. En kontakt blir da brukt til to IV-målinger med forskjellig avstand, bortsett fra de to ytterste kontaktene. For prøven i figur 2.3.3.1 vil IV-målingene bli gjort over kontaktparene 1-2, 2-3 og 3-4 med henholdsvis kontaktavstand L_{x1} , L_{x2} og L_{x3} . For at avlest verdi i skjæringspunkt på R_{tot} -akse dividert på 2 skal gi riktig R_{pad} -verdi er det to viktige forutsetninger; A_{pad} må være eksakt likt for alle kontaktene og kontaktene må være ohmske slik at R_{pad} er lik i begge måleretninger. En varmebehandling etter pådamping gjør kontaktene ohmske, på grunn av doping av halvleder fra metallatomene. Dersom kontaktene legges midt på en større flate vil kanteffekter oppstå, slik at strømmen ikke nødvendigvis går mellom to kontakters korteste avstand, men avbøyes ut til sidene, som vist på figur 2.3.3.3. Elektronene tar alltid den letteste veien, og om prøven er inhomogen vil slike kanteffekter dominere mer. Variasjoner i halvlederen vil påvirke kanalmotstanden mellom to kontakter, og stigningstallet vil bli direkte påvirket [15]. En lengere strømvei som ikke øker proporsjonalt med avstand mellom punktene vil gi et ulineært utslag i R_{semi} og videre i R_{tot} som påvirker hvor skjæringspunktet på R_{tot} -aksen blir etter lineær regresjon. Kanteffekter unngås ved å legge kontaktene fra kant til kant på en avlang halvleder, som vist på figur 2.3.3.3. Sett vertikalt ned på TLM-prøven vil da strømmen gå vinkelrett mellom kontaktene.



Figur 2.3.3.3 Kanteffekter kan unngås ved å legge tverrgående kontakter fra kant til kant på en smal prøve

Nøyaktigheten i metoden avgjøres av hvor like kontaktarealene blir laget, hvor stor målefeil det er i måleoppsett- og instrument og graden av homogenitet i prøven. For å beregne en pålitelig kontaktmotstand bør avlest $2R_{\text{pad}}$ -verdi på y-akse være større enn «feilmarginen» i lineær regresjon. Når $2R_{\text{pad}}$ -verdien er avlest og kontaktarealet A_{pad} er målt, kan R_c beregnes fra likning (2.3.3.1). SI-benevning for spesifikk kontaktmotstand R_c er $[\Omega \cdot m^2]$, men den mest brukte i praksis er $[\Omega \cdot cm^2]$ grunnet typisk små kontaktareal.

Dersom arealene lages for store blir R_{pad} liten og avlesning av $2R_{\text{pad}}$ -verdien vanskelig og muligens lavere enn feilmarginen i måleoppsettet. For å få til en nøyaktig avlesning må derfor A_{pad} være så liten som mulig. Dersom halvledermaterialet ikke så lett lar seg kutte i smale prøver vil løsningen være å legge på svært smale kontakter. Kontaktdimensjonen i lengderetning må likevel være så stor at ujevnheter i kontaktlinjene i bredderetning ikke har en relativ størrelse i forhold til lengden av kontakten. En liten forstudie av hva spesifikk kontaktmotstand R_c kan være, vil indikere et maksimalt areal av kontaktene A_{pad} for å få en avlesningsbar $2R_{\text{pad}}$ -verdi, sett på figur 2.33.2. Dersom A_{pad} er for stort, vil motstanden i hver kontakt R_{pad} bli for liten til å kunne bruke TLM-metoden. Minste aksepterte $2R_{\text{pad}}$ -verdi avgjør maksimumsarealet for kontaktene. $2R_{\text{pad}}$ -verdier høyere enn 0.1Ω antas å være godt nok til å beregne R_c . Ulineariteten av motstand i målekrets antas å variere med mindre enn dette, og vil gi godt nok grunnlag til å beregne R_c .

For dopingkonsentrasjoner opp til 10^{19} cm^{-3} , er transportmekanismen over barrieren hovedsakelig termionisk emisjon. For høyere konsentrasjoner er det andre mekanismer som tunneling gjennom barrieren som dominerer, noe som ikke er tilfelle for udopet ZnSb. Uansett hvilken transportmekanisme det er i metall/halvleder-overgang, vil det være en kontaktmotstand til stede. Spesifikk kontaktmotstand R_c for tilfeller med termionisk emisjon som transportmekanismen over barrieren er beskrevet med likning (2.3.3.4):

$$R_c = \frac{k}{qA^{**}T} \exp\left(\frac{\phi_b}{kT}\right) [\Omega \cdot cm^2] \quad (2.3.3.4)$$

Korrigert Richardson konstant A^{**} er:

$$A^{**} = f_p f_q A^* \left[\frac{A}{cm^2 \cdot K^2} \right] \quad (2.3.3.5)$$

Richardson konstant A^* er:

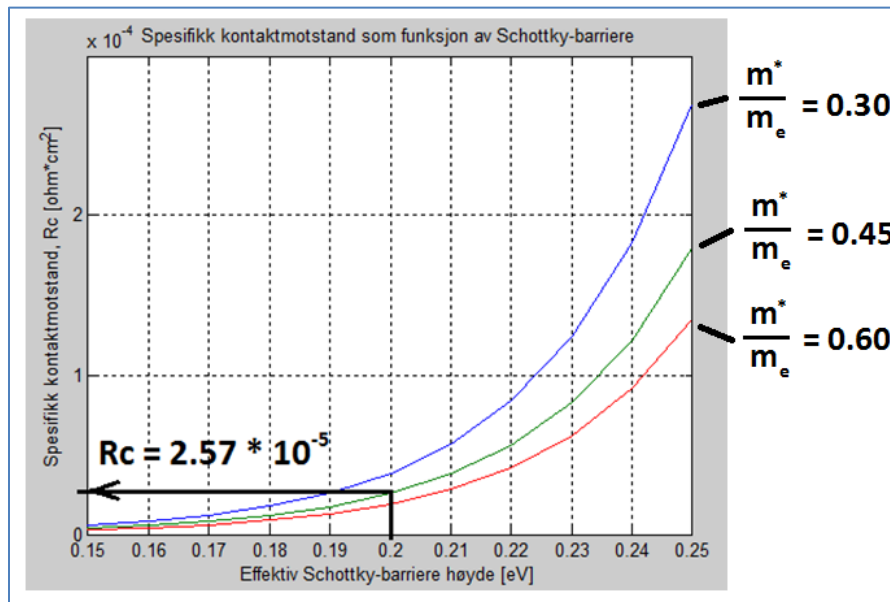
$$A^* = 4\pi m^* q \frac{k^2}{h^3} 10^{-4} \left[\frac{A}{cm^2 * K^2} \right] \quad (2.3.3.6)$$

For å gjøre et estimat av R_c må korrigert Richardson konstant A^{**} beregnes med en gjetning av verdier for f_p , f_q og m^* . Et scann av forskjellige ϕ_b over mest sannsynlige verdier i forhold til båndgapet til ZnSb på 0.56 eV kan gjøres for å få en følelse av hva R_c kan være. Nå som det da er gjettet en mulig verdi av R_c , vil et scann der kun A_{pad} gjøres, vise største A_{pad} -verdi for å få stor nok avlest $2R_{pad}$ -verdi i et plot som vist i figur 2.3.3.2.

Noen antagelser som er gjort i beregningsmodell:

- Antar at relativ elektronmasse er i området $\frac{m^*}{m_e} = 0.3 - 0.6$. Bruker derfor $\frac{m^*}{m_e} = 0.45$.
- Båndgapet til ZnSb er 0.56 eV, så ett eller annet sted mellom 0 og 0.56 eV er en eventuell Shottky-barriere. Tipper $\phi_b = 0.2 eV$.
- GaAs har $f_p f_q = 0.5$ og Si har $f_p f_q = 0.475$ [10]. Tipper derfor at $f_p f_q = 0.5$ for ZnSb.
- Temperatur settes til $25^\circ C$ (298.15K)

Beregningene er gjort i MatLab, og en middelvei for antatte verdiområder for ukjente variabler gir avlest $R_c = 2.57 * 10^{-5} [\Omega * cm^2]$, som vist i figur 2.3.3.4.



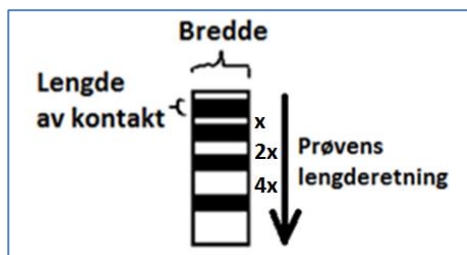
Figur 2.3.3.4 Et scann over av antatte mulige verdiområder av ϕ_b og $\frac{m^*}{m_e}$ for å estimere en verdi for R_c

Tilhørende korrigert Richardson`s konstant til avlest R_c er $A^{**} = 27.039 \left[\frac{A}{cm^2 * K^2} \right]$.

Nå som dette er estimert kan maksimal A_{pad} beregnes:

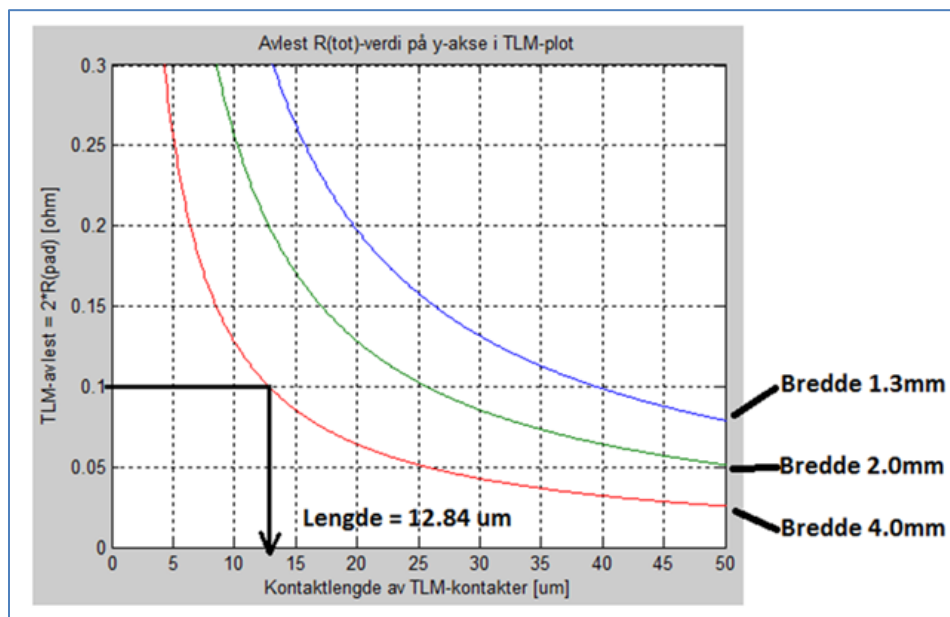
$$A_{\text{avlest}} \Omega = 2R_{\text{pad}} = 2 \frac{R_c}{A_{\text{pad}}} = \frac{2R_c}{\text{Bredde}} * \frac{1}{\text{Lengde}} \quad (2.3.3.7)$$

Definerer lengde L og bredde B av kontakt som vist i figur 2.3.3.5. Det er lengde av kontaktene som skal varieres for å tilpasse total A_{pad} . Dersom bredde av prøven, og dermed bredden av kontakt halveres, vil R_{pad} dobles. Ønsker derfor så smale ZnSb-prøver som mulig, slik at kontaktene ikke må ha svært korte lengder. Likevel må kontaktene ha lengder som er så små som mulig for å få en så stor nok avlest $2R_{\text{pad}}$ som mulig, og kontaktene er tenkt lagt som avlange kontakt-«streker» dekkende fra kant til kant på en avlang ZnSb-prøve.



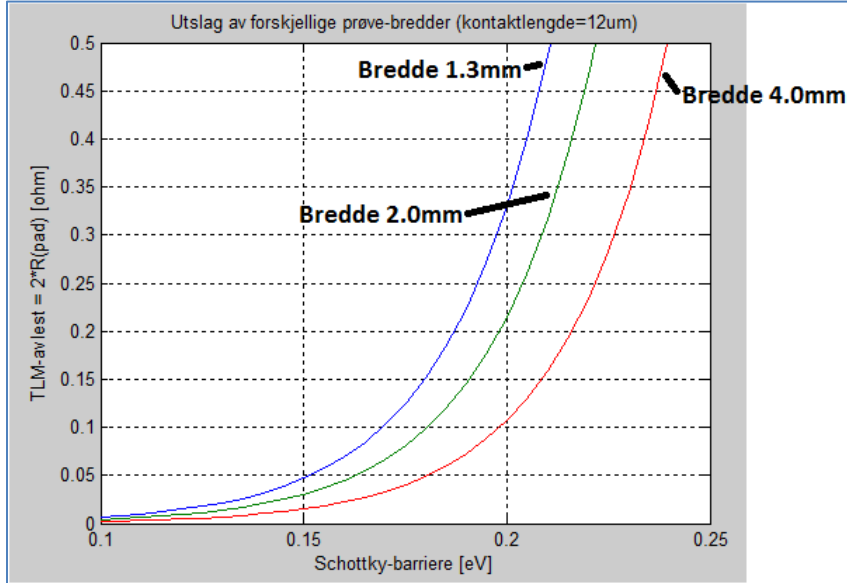
Figur 2.3.3.5 Definerer av bredde B og lengde L for kontaktene, med kontaktavstandene x, 2x og 4x.

Scannet i figur 2.3.3.6 viser $2R_{\text{pad}}$ -verdier med varierende prøvebredde og kontaktlengde. $2R_{\text{pad}} = 0.1 \Omega$ oppnås ved kontaktlengde $12.84 \mu\text{m}$ dersom prøvebredden er 4.0 mm . En halvering av prøvebredden er i utgangspunktet lettere enn å halvere kontaktlengden når spaltene i skyggemasken må under $20 \mu\text{m}$. Men sjansen for at prøven kan sprekke under prøveopparbeiding og måling blir større når prøven blir smalere. Vil forsøke å lage så korte kontaktlengder som mulig, helst under $20 \mu\text{m}$, og samtidig lage en så smal som mulig ZnSb-prøve.



Figur 2.3.3.6 Et scann for å se påvirkningen av R_c ut i fra variasjon av kontaktlengde og -bredde.

For en liten betraktning av hvor påvirket $2R_{\text{pad}}$ er av Schottky-barrieren, settes kontaktlengden lik $12\text{ }\mu\text{m}$, og med en variasjon av ϕ_b fra 0.1 eV til 0.25 eV vises variasjonen av $2R_{\text{pad}}$ i figur 2.3.3.7. Ser at det er kritisk med $\phi_b < 0.2\text{ eV}$, da $2R_{\text{pad}}$ reduseres betydelig. Men den eksponensielle avhengigheten til $2R_{\text{pad}}$ av ϕ_b gjør også at $2R_{\text{pad}}$ øker like betydelig for $\phi_b > 0.2\text{ eV}$.



Figur 2.3.3.7 Et scann for å se påvirkningen av R_c ut i fra variasjon av Schottky-barrieren. Varierer også kontaktbredde.

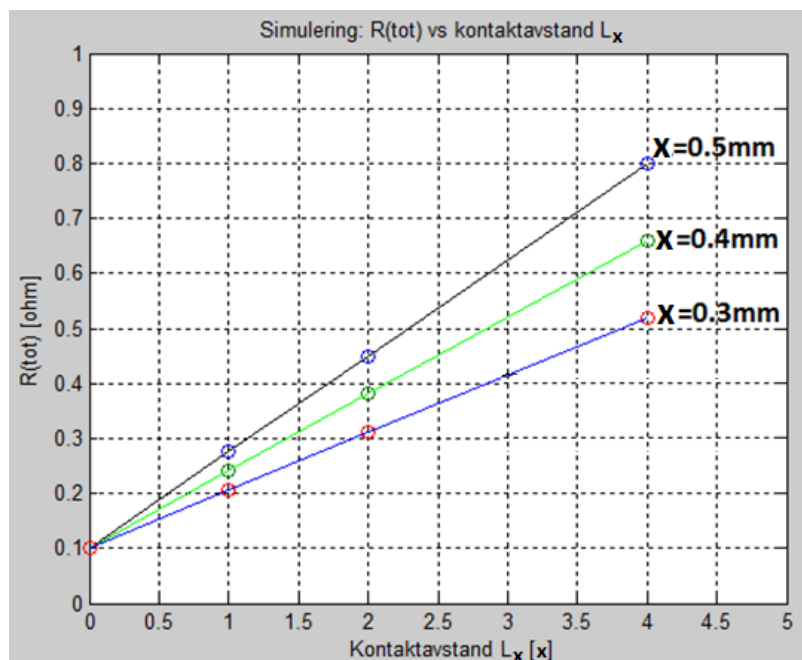
For å se hvordan resultat-grafen kan komme til å se ut plottes et liknende plot som skissert i figur 2.3.3.2, med gjettede verdier. Se figur 2.3.3.8. Skjæringspunktet er $2R_{\text{pad}}$, satt til $0.1\text{ }\Omega$, og stigningstallet er motstanden i ZnSb-materialet beregnet fra resistivitet i ZnSb-prøven. I kapittel 2.1.2 vises resultater fra resistivitetsmåling av ZnSb(#A2)JTK, som er $\rho_{\text{ZnSb}} = 0.11625[\Omega * \text{cm}]$. Total motstand mellom kontaktene øker når lengden øker mellom dem, slik at større lengdekonstanter x gir større stigningstall plottet med lengdeenheten L_x . Stigningstall for lengdeenhetene x lik 0.5 mm , 0.4 mm og 0.3 mm er beregnet fra formel (2.3.3.8) og grafene plottet i figur 2.3.3.8. Tykkelsen av ZnSb-prøven er 0.83 mm , og prøvebredden er satt til 4.0 mm .

$$R_{\text{ZnSb}} = \rho_{\text{ZnSb}}[\Omega * \text{cm}] \frac{L[\text{cm}]}{A_{\text{tverrsnitt}}[\text{cm}^2]} \quad (2.3.3.8)$$

$$R_{\text{ZnSb}}(L = 0.5\text{mm}) = 0.11625[\Omega * \text{cm}] \frac{0.05[\text{cm}]}{0.4 * 0.083[\text{cm}^2]} = 0.1751 \left[\frac{\Omega}{L} \right]$$

$$R_{\text{ZnSb}}(L = 0.4\text{mm}) = 0.11625[\Omega * \text{cm}] \frac{0.04[\text{cm}]}{0.4 * 0.083[\text{cm}^2]} = 0.1401 \left[\frac{\Omega}{L} \right]$$

$$R_{ZnSb}(L = 0.3\text{mm}) = 0.11625[\Omega * \text{cm}] \frac{0.03[\text{cm}]}{0.4 * 0.083[\text{cm}^2]} = 0.1050 \left[\frac{\Omega}{L} \right]$$



Figur 2.3.3.8 Et mulig utseende av resultatpolt etter TLM-målingene med forskjellige lengdekonstanter x

Selv med liten eller stor lengdekonstant x vil unøyaktighet i målingene påvirke avlest $2R_{\text{pad}}$ i like stor grad. Men en liten lengdeenhet vil gi flere målepunkter på prøven, så korte avstander er å foretrekke. Vil forsøke å lage kontakter med svært små avstander for de nærmeste, og øke avstanden litt og litt for hvert nærliggende kontaktpar. Reelt stigningstall vil nok være noe høyere enn vist på figur 2.3.3.8, siden strømmen må ned vertikalt i materialet før den går igjennom start og slutt-punkt for kontaktavstanden. Dersom $2R_{\text{pad}}$ er for liten, vil avvik mellom målepunkter og lineær regresjonslinje være større enn avlest motstand. Usikkerheten vil da være for stor til å kunne beregne R_{pad} og spesifikk kontaktmotstand.

Harde materialer som Si, glass og kvarts er lettere å kutte til i Laser Cutter enn metaller som kan deformes av varmen generert av laserstrålen. Derfor vil det muligens bli en utfordring med Mo-filmen. Instrumentet har en standard lengde mellom hvert brenne-punkt på prøven, som gjør at diameteren på fokusert laserstrålen ikke bør være mindre enn $30\text{ }\mu\text{m}$ for å få et rent kutt. Det er her ønskelig med spalteåpninger på under $20\text{ }\mu\text{m}$, så det må antagelig gjøres flere forsøk for å få en optimal skyggemaske.

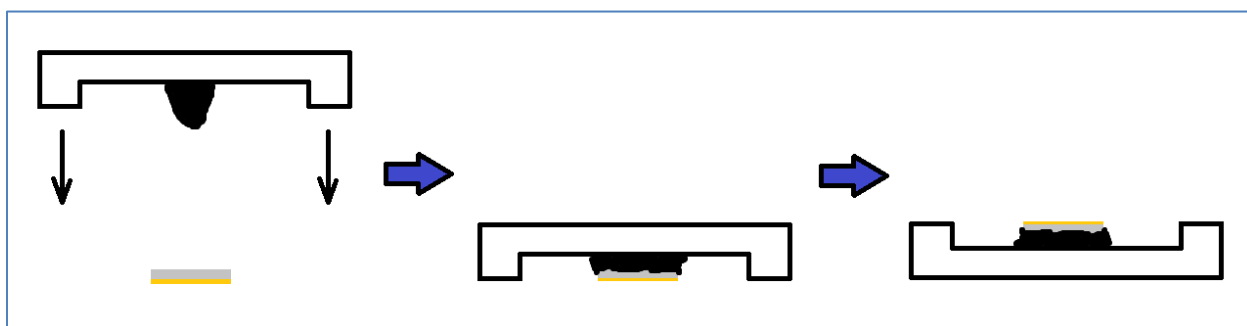
2.4 Karakterisering av strukturforandring i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling

I temperaturområdet RT til 400°C vil en ren ZnSb-struktur ikke påvirkes. Men nå som det skal introduseres Cu på ZnSb-strukturen, vil det skje en strukturforandring som sett av ternært fasediagram for Cu-Sb-Zn i figur 1.4.4. Hvor raskt og ved hvilken temperatur dette vil skje er uvisst. En eventuell

strukturforandring skal avdekkes med en XRD-måling på samme måte som nevnt i kapittel 2.1.1, men med en prøvemontering beregnet på analyse av tynn-filmer. Flere like ZnSb-prøver pådampes Cu-film, for så å bli varmebehandlet på forskjellige temperaturer. Oppvarmingen må gjøres i en ovn med inert atmosfære slik at de kun er Cu, Zn og Sb som kan reagere med hverandre. For å kunne sammenligne resultatene av de forskjellige behandlede prøvene må de være så like som mulig i utforming og tetthet, og ha lik tykkelse og urenhetsgrad av Cu-film.

2.4.1 Røntgendiffraksjon

Under oppvarming av ZnSb med Cu-film ved temperaturer opp mot 400°C, er det en sjanse for å registrere merkbar strukturforandring i sjiktet mellom ZnSb og Cu. Årsaken til strukturforandring vil være økt atomdiffusjon og påfølgende dannelsen av nye forbindelser. Cu/ZnSb-prøver skal varmebehandles på forskjellige temperaturer og det skal gjøres XRD-analyse av hver enkelt prøve. Instrument og prinsipp for XRD-analyse er det samme som forklart i kapittel 2.1.1 for pulverrøntgendiffraksjon, men monteringen av Cu/ZnSb-prøvene blir som for generell montering av tynn-filmer som skal analyseres med XRD. Innstilling av vinkel for røntgenkilde og sensor er gjort med hensyn til at prøveoverflaten skissert i figur 2.1.1.1 er helt rett med prøveholderkantene som vist i figur 2.4.1.1.



Figur 2.4.1.1 Montering av tynn-filmer, slik Cu/ZnSb-prøvene skal monteres etter varmebehandling for XRD-analyse. Prøven skal holdes fast med klebrig gummi og øverste prøveflate skal være i rett linje med prøveholder-kant.

En av Cu/ZnSb-prøvene skal være romtemperatur-referanse og ikke varmebehandles. En annen prøve velges ut til å bli varmet opp til høyeste temperatur, og vil fungere som en forstudie på hvordan Cu/ZnSb-prøvene responderer på oppvarming. Denne prøven varmes først opp til en forholdsvis lav temperatur, og prøveoverflaten med nesten heldekkende Cu-film blir tatt bilde av med optisk mikroskop. Det samme gjøres med neste oppvarmingstemperatur. Bildene studeres å det letes etter tydelige reaksjoner i overflaten av Cu-film og i området ved overgang fra ZnSb-overflate til Cu-film. Høyeste varmebehandlingstemperaturer er 400°C. Pågående termoelektrisk prosjekt ved BATE, som er nevnt i forordet, har også dette som øvre temperaturgrense for arbeidsområdet termoelektrisk modul skal virke i. Temperaturen til de to andre prøvene som skal varmebehandles vil vurderes ut ifra når det skjer synlige reaksjoner i denne prøveoverflaten på vei opp til 400°C. En antatt fornuftig oppvarmingstid for prøvene vil være i området 5 – 20 min. Noe lengere varmebehandling enn dette er det ikke nødvendig å gjøre, siden resultatene av målingene skal vurderes i sammenheng med større prosesseringsvolumer og krav til prosesseffektivisering der tid og penger er avgjørende. Hele varmeprosessen påvirker diffusjon og det

totale varmebudsjette må tas med i betraktningen, ikke bare tiden på ønsket maksimaltemperatur. Det viktigste er at temperaturen går raskt opp og raskt ned de nærmeste 50 gradene ved den ønskede temperaturen. I oppvarmingskammeret vil det være en gjennomstrømning av inert N_2 -gass med 1 atm trykk. 1 atm er damptrykket til rent Cu ved 2562°C . Derfor må temperaturen i oppvarmingskammeret komme opp i 2562°C for at Cu skal fordampe fra Cu-filmen, noe som ikke skal skje. Ved 400°C vil damptrykket til Cu være $< 10^{-15}$ atm ($< 10^{-12}$ [mbar]), stipulert ut i fra damptrykk-kurven for Cu i figur 2.4.1.2. Det betyr at det da måtte vært et ekstremt høyt vakuum (XHV) i oppvarmingskammeret dersom Cu skulle fordampe fra Cu-filmoverflaten. XHV er vakuumtrykk definert som $< 10^{-12}$ mbar, som heller ikke kommer til å være skje. Alle Cu-atomer pådampet prøvene vil da forholde seg på overflaten av ZnSb eller vandre inn i prøvene under varmebehandling. Den beste indikasjonen til faseovergang i Cu/ZnSb-overgangen vil være å studere utvikling av XRD-signal for Cu. Cu har langt færre 2 θ -verdier enn ZnSb, på grunn av en høyere grad av symmetri. Dersom mengden Cu minker med økt varmebehandlings-temperatur, vil det være bevis på at Cu diffunderer inn i ZnSb og/eller at Zn og Sb diffunderer inn i Cu-film slik at nye forbindelser kan dannes.

Økt diffusjon Cu, Zn og Sb i overgangen Cu/ZnSb som følge av oppvarming vil kunne gi dannelse av Cu_5Zn_8 (messing) som ternære fasediagrammet i figur 1.4.4 viser. $\text{Cu}_{1.05}\text{Zn}_{0.95}$, Cu_2Sb og Cu_3Sb er andre forbindelser som kan dannes og dermed redusere Cu-mengden. Det antas at Zn diffunderer lettere inn i Cu-filmen enn det Sb gjør, siden Cu og Zn har mer likheter i størrelse og antall valenselektroner. Ren Sb i prøven kan være en indikasjon på Zn-diffusjon ut av ZnSb, eller rett og slett inhomogenitet i ZnSb-prøvene etter sintring.

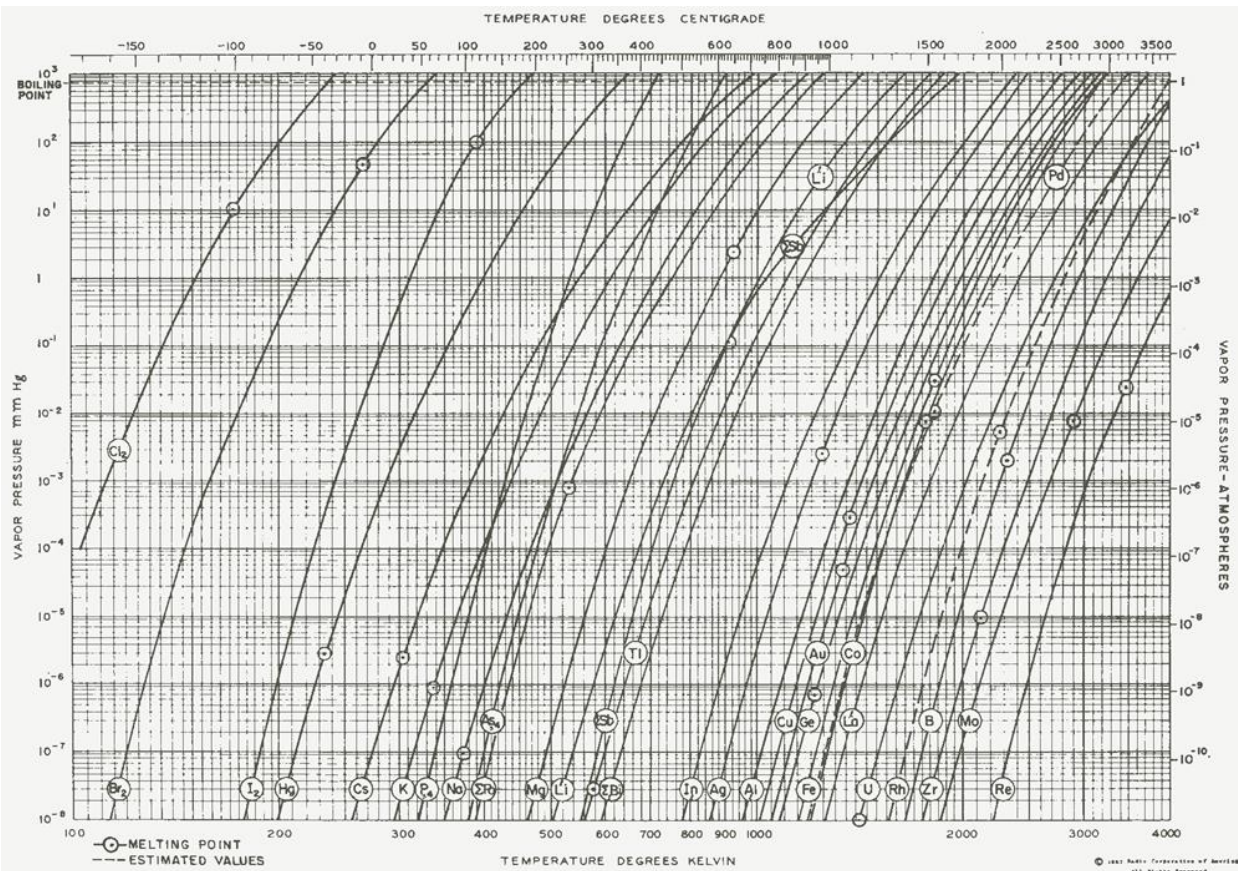


Figure A1(a). Vapor pressure curves for the more common elements. After Honig (Ref. 5:14). (Courtesy RCA

Figur 2.4.1.2 Damptrykk vs Temperatur for blant annet Cu, Courtesy RCA Laboratories (1957) [18]

Det vil være nødvendig å identifisere 2 θ -verdier for ZnSb, Cu, Zn og Sb, noe som kan gjøres med søk i XRD-resultatene i XRD-analyseprogrammet EVA. Det kan også på forhånd beregnes teoretisk 2 θ -verdi i programmet PowderCell, ved å designe strukturene og stille inn instrumentspesifikasjoner for XRD-instrumentet. For Cu kan 2 θ -verdier også lett regnes ut fra Bragg's lov, siden Cu har kubisk fcc-enhetscelle i direkte rom og dermed kubisk enhetscelle i det resiproke rom. Det resiproke rom er en transformasjon fra direkte rom i de 3 vanlige romkoordinater med lengdeenhet [m], til et energirom hvor det er lettere å studere røntgenbølger og lengdeenheten er invers av hva det er i direkte rom [$\frac{1}{m}$] [4]. For enhetsceller med lavere symmetri er det en del mer avansert beregning av 2 θ -verdier. Det må også beregnes også en Si-struktur i PowderCell for å sjekke opp om PowderCell-instillingene stemmer overens med både EVA og et referanse-diffraktogrammet for ZnSb med Si som intern referanse. Dersom XRD-resultatene av Cu/ZnSb-prøvene stemmer overens med ZnSb-utslagene i referanse-diffraktogrammet og PowderCell-beregningene, kan det med stor sikkerhet konstateres hvilke 2 θ -verdier i diffraktogrammet Cu burde gi utslag.

Fra likning (2.1.1.1) regnes det ut 2θ -verdi for Cu med hkl-plan (111):

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

$$2\theta = 2\sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right)$$

$$2\theta = 2\sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}}\right)$$

For metaller med fcc-struktur er det kun konstruktiv interferens mellom reflekterte røntgenstråler fra hkl-plan der både h, k og l samtidig er enten partall eller oddetall. Regneeksempel med første lovlige refleksjon, Cu(111):

$$2\theta = 2\sin^{-1}\left(\frac{1.540598 * 10^{-10}[m]}{2\frac{3.615 * 10^{-10}[m]}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}}}\right) = 43.3169^\circ$$

Svaret stemmer overens med 2θ -verdien beregnet for Cu(111) i PowderCell, vist i figur 2.4.1.3. Prøveopparbeidelsen starter med å tilkutte 4 kvadratiske ZnSb-prøver med areal $\sim 5 \times 5$ mm fra en og samme hovedprøve av ZnSb. Dette er stort nok til å få tydelig signal fra tynne filmer i XRD-instrumentet, hvor tynnfilm-analyse i XRD har vært gjort på 5×5 mm Si-substrat med stort hell. Arealet er samtidig også stort nok montering i prøveholder i SIMS-instrument, som har midtstilte analyseåpninger for primærstråle på 5×3 mm. Samtidig er arealet lite nok til å få laget 4 prøver fra samme batch av sintret ZnSb ved SMN uten antatte store problemer. En standard sirkulær hovedprøve av ZnSb med diameter på 25 mm laget på SMN vil være utgangspunktet for prøvene. Denne kuttet med diamantsag bestående av roterende diamantdekket sagblad, og pusses med diamantpapir ved SMN. Selv om hovedprøven av ZnSb-materialet er svært ren, vil det alltid være noen urenheter som da forhåpentligvis blir jevnt fordelt i alle prøvene. Men dersom inhomogeniteten i hovedprøven er stor vil det føre til større variasjoner av urenhetsinnhold i prøvene. Strukturforandring i et materiale er svært sensitivt for urenheter og defekter. Dersom fremmede atomer er til stede i en struktur kan de påvirke diffusjonshastigheten. Etter kutt og puss dampes en tilnærmet heldekkende Cu-film på prøvene i termisk pådamper ved MiNaLab, som nevnt i kapittel 2.2 og ønsket tykkelse på 200 nm, Dette antas å være tykt nok til å gi tydelig XRD-utslag for Cu og samtidig tynt nok til å unngå for mye stress i Cu-film som kan føre til avflassing fra ZnSb-overflaten. Pådampingen av Cu-film må gjøres samtidig og i lik avstand fra Cu-kilde i pådampingsinstrument, for at filmtykkelse og filmurenhet skal være så like som mulig på alle prøvene. Navngivningen på prøvene er gitt i tabell 2.4.1.2:

Tabell 2.4.1.2 Navnsetting av ZnSb-prøvene underveis i prøveopparbeidelsen

Etter kutting:	Etter Cu-pådamp:	Etter siste oppvarming:	Varmebehandlingstemperatur:
ZnSb(#B1)JTK	Cu-ZnSb(#B1)JTK	Cu-ZnSb(#B1)JTK	Romtemperatur (RT)
ZnSb(#B2)JTK	Cu-ZnSb(#B2)JTK	Cu-ZnSb(#B201)JTK	Lavere enn 400°C
ZnSb(#B3)JTK	Cu-ZnSb(#B3)JTK	Cu-ZnSb(#B301)JTK	Litt lavere enn 400°C
ZnSb(#B4)JTK	Cu-ZnSb(#B4)JTK	Cu-ZnSb(#B406)JTK	400°C

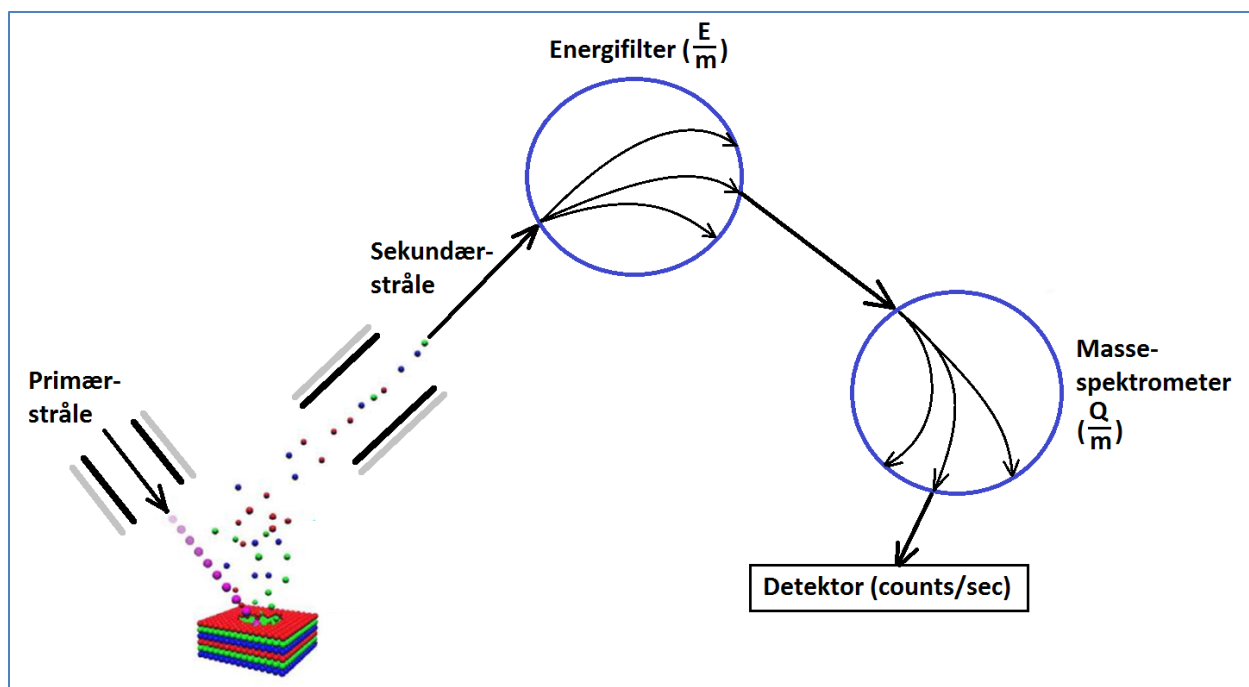
B1-prøven skal ikke varmebehandles og defineres som romtemperatur-referanse. B2-, B3- og B4-prøven varmebehandles med henholdsvis økende temperatur, der maksimaltemperatur for B4 vil være 400°C. Oppvarmingen av B4-prøven blir som nevnt gjort først og får oppvarmingene 100°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C og 400°C. Det blir altså totalt 6 oppvarminger for B4-prøven. Grunnstoffkilder og produksjonsomgivelser er med denne prøveopparbeidingen så like som mulig for alle prøvene, og resultatene fra XRD-analysen forventes å gi en god indikasjon på hva som skjer under de forskjellige oppvarmingstemperaturene av ZnSb med Cu-film.

2.5 Karakterisering av diffusjonsprofil i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling

Studie av diffusjonsprofil i ZnSb der Cu har diffundert inn etter varmebehandling skal gjøres med sekundærionmassespektrometri (SIMS), som beskrives i kapittel 2.5.1.

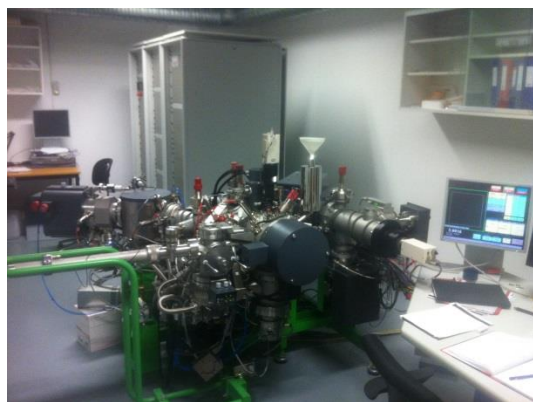
2.5.1 Sekundærionmassespektrometri (SIMS)

SIMS er et svært nøyaktig måleinstrument for både kvalitativ- og kvantitativ analyse av dopant- og urenhetsinnhold i materialer. Deteksjonsgrensen er ned mot 1 ppb for de fleste atomer. Metoden er destruktiv og sputrer bort en liten del av prøveoverflaten med en stråle av ioniserte atomer eller molekyler kalt primærstrålen. Atomene som løsriver fra prøven samles opp og analyseres. Atomene i primærstrålen må ha nok energi til å slå løs atomer fra prøveoverflaten, vanligvis noen keV, uten å bli implantert i prøvematerialet. En stor andel av utslåtte atomer fra prøveoverflaten er ioniserte. Disse lar seg aksellereres og konsentreres i en stråle kalt sekundærstråle, for så å føres videre i SIMS-instrumentet. Se figur 2.5.1.1. Sekundærstrålen kommer først til et energifilter for å fjerne de fleste uinteressante ionene. Atomstrålene i energifilteret avbøyes slik at de foldes ut i et spektrum på grunn av et elektrostatiske felt. En liten spalteåpning ved bestemt avbøyningsvinkel gjør at kun ioner med riktig energi-masse forhold $\frac{E}{m}$ slipper ut av energifilteret. Videre føres sekundærstrålen til selve massespektrometri (MS) -detektoren, som filtrerer bort de uinteressante ionene ut i fra ladning- masse forholdet $\frac{Q}{m}$. Avbøyningsvinkel i et oppsatt elektromagnetisk felt filtrerer ut ønsket isotop av et bestemt grunnstoff som ledes til en detektor som teller antall mottatte ioner per tid. I hele instrumentet må det være høyt vakuum for å fjerne alle mulige hindringer til rettlinjede ballistiske kurser for atomer i primærstråle og sekundærstråle. SIMS passer veldig bra til å måle ultra-tynne prøver (< 100 nm).

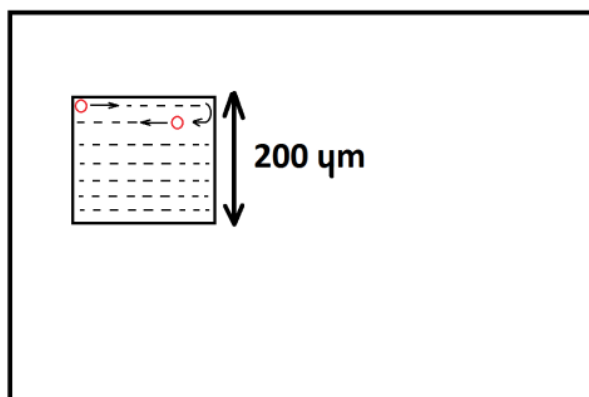


Figur 2.5.1.1 Prinsippskisse av SIMS-instrumentet

I kammeret med prøven som analyseres blir primærstrålen fokusert på et svært lite område på prøven (skissert med rød sirkel på figur 2.5.1.3), som «scannes» over et lite kvadrat på overflaten av prøven ved at primærstrålen med ioniserte atomer passerer et tverrsnitt av et elektromagnetisk felt som varierer i styrke i begge dimensjoner. Slik kan den sputrende primærstrålen føres frem og tilbake i ønsket mønster på prøveoverflaten og fjerne atomlag etter atomlag. Arealet av dette scanne-kvadratet kan typisk være 200 μm x 200 μm .



Figur 2.5.1.2 SIMS-instrument ved MiNaLab, CAMECA IMS 7f



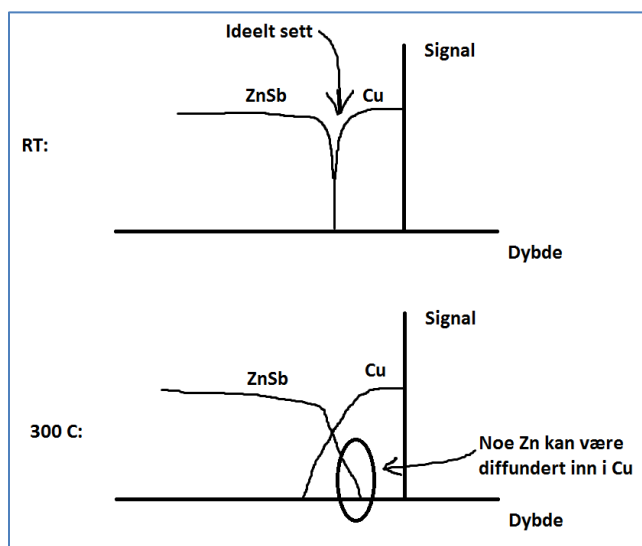
Figur 2.5.1.3 Skisse av hvordan primærstrålen i SIMS-instrument skanner over et lite kvadrat på prøven

SIMS-instrumentet på MiNaLab, figur 2.5.1.2, kan benytte primærstråle av enten ioniserte O_2^+ -molekyler eller ioniserte Cs^+ -atomer. For Cu/ZnSb-prøvene skal det brukes O_2^+ -molekyler. O_2^+ i kilden til

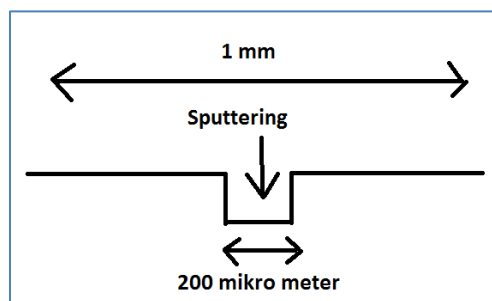
primærstrålen gjør det lettere å lineere primærstrålen enn ved bruk av Cs^+ ; det vil si innstillingsprosessen med å få rett fokusbredde og utgangsposisjon på prøven. O_2^+ er mye brukt til SIMS-analyser for de fleste typer halvledere ved MiNaLab, og i følge SIMS-operatørene ville dette være helt greit på Cu/ZnSb-prøvene. Valget av primærstrålekilde gjøres ut i fra hvilken kilde det antas ioniserer prøveoverflaten best. Både negativt- og positivt ladede kilder kan være like gode til å ionisere en bestemt materialoverflate. Ulike materialer har forskjellig ioniseringsgrad, som sier hvor effektivt atomer på prøveoverflaten slås løs og ioniseres. Ioniseringsgraden til et materiale er særegen, og sputtringshastigheten blir dermed ulik fra materiale til materiale. Dersom et prøvemateriale er uniformt kan sputtringshastigheten beregnes. Totalt sputtringstid registreres og kraterdybden etter sputtringen måles. Men når grunnstoff-sammensetningen varierer veldig mye med dybden slik tilfellet er for Cu-film pålagt ZnSb, vil dybdeberegningen kun være en grov dybdeskisse. For avlesning av hvor Cu/ZnSb-overgangen er, kan dybdeusikkerheten variere med flere hundre nm.

Prøvene ble laget med hensikt å gjøre SIMS-analyse etter XRD-analyse, og prøveoppbeidelsen før XRD-analyse ble gjort slik at dimensjoner også passet for SIMS-analyse. Prøveoppbeidelsen er beskrevet i kapittel 2.4.1 og 3.3.1. Siden XRD ikke er en destruktiv målemetode er prøvene i god behold etter XRD-analyse, men en klebrig hinne etter feste-gummien for prøvemontering kan være tilstede på baksiden av prøvene, som beskrevet i kapittel 2.4.1. Dette antas å ikke påvirke SIMS-resultatet eller SIMS-instrumentet.

Figur 2.5.1.4 viser en skisse av hvordan diffusjonsprofilene kan være før og etter oppvarming. Forhåpentligvis kan SIMS-resultatene vise en klar overgang mellom Cu- og ZnSb-konsentrasjonene i RT-prøven. For å gjøre en måling med SIMS må det være et areal på prøveoverflaten som kan sputres på omtrent 1 mm^2 , se figur 2.5.1.5. Sputtringsområdet er typisk et kvadrat på $200 \times 200\ \mu\text{m}$.

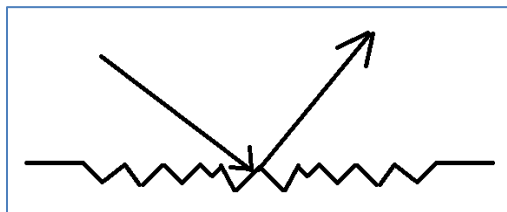


Figur 2.5.1.4 Et gjetning på hvordan diffusjonen kan utarte seg. Noe Zn kan gå inn i Cu-film.

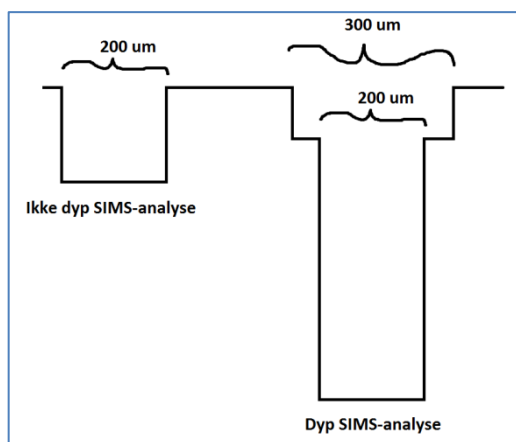


Figur 2.5.1.5 Typisk bredde av sputtergroper er $200\ \mu\text{m}$. Bør ha minimum $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ disponibelt areal på prøveoverflaten for SIMS-analyse.

Det er sjelden en helt jevn sputterflate under SIMS-analyse. Overflaten kan sputres ujevnt og prøveoverflaten kan være ujevn og inhomogen. Dette kan føre til at SIMS-resultatet viser tegn til diffusjon selv om det ikke er tilfelle, som skissert i figur 2.5.1.6. Disse ujevnheter har en tendens til å bli større etter at flere lag er sputret bort i prøveoverflaten, og jo dypere sputringskrater blir desto mer unøyaktig blir resultatet. Dersom atomer fra kanten av sputringskrater i prøveoverflaten fortsettes å delvis sputres mens kraterdybden øker, vil det se ut som disse overflateatomene har diffundert inn til den dybden krateret har fått. For analyse med dype sputringskratere kan denne kanteffekten kan begrenses ved å forhåndssputre et større krater før et smalere krater sputres i midten av dette krateret, som skissert i figur 2.5.1.7. I tillegg er det en tredje feilkilde kalt minne-effekt. Dette er løse atomer i prøvekammeret som er blitt sputret løs tidligere, men som ikke kommer ut i sekundærstrålen med en gang. Disse atomene vil detekteres med minnegrad over en viss tid selv om slike atomer ikke lenger er tilstede på prøveoverflaten.



Figur 2.5.1.6 Ujevn sputring av overflaten



Figur 2.5.1.7 Ved dyp SIMS-analyse kan et grunn krater med større areal sputres først for å minimere effekten fra atomer på kanten i overflaten.

3 Resultat

3.1 Karakterisering av ZnSb-prøvene

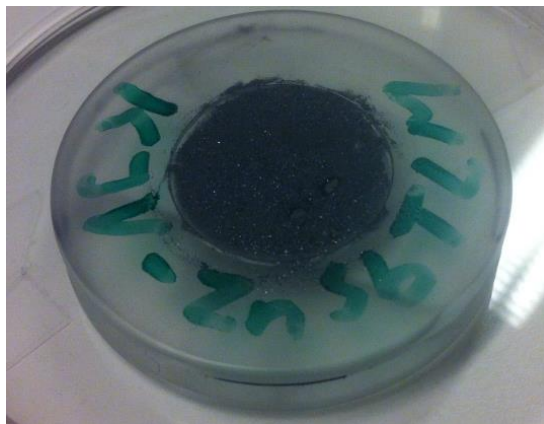
3.1.1 Pulverrøntgendiffraksjon

Mottatt ZnSb-prøve ble navngitt ZnSb(#A)JTK. Prøven var udopet og hadde støkiometrien ZnSb der det er 50 atomprosent av både Zn og Sb. Denne ZnSb-prøven var sintret med gammelt sintringsinstrument ved Kjemisk institutt. Denne ble kuttet i to tilnærmet like store kvadrat på $\sim 5 \times 5$ mm som ble pusset og polert. Prøvene hadde en lys gråfarge og etter puss med diamantpapir så de blanke ut. Disse prøvene ble navngitt ZnSb(#A1)JTK og ZnSb(#A2)JTK, og spart til senere bruk for elektrisk karakterisering av Cu/ZnSb-overgang. En liten hjørnebit som ble til overs etter kuttingen er vist i figur 3.1.1.1, og bærer preg av delvis oksidering der fargen er mørkegrå/svart. Denne ble tatt vare på for å bli analysert med

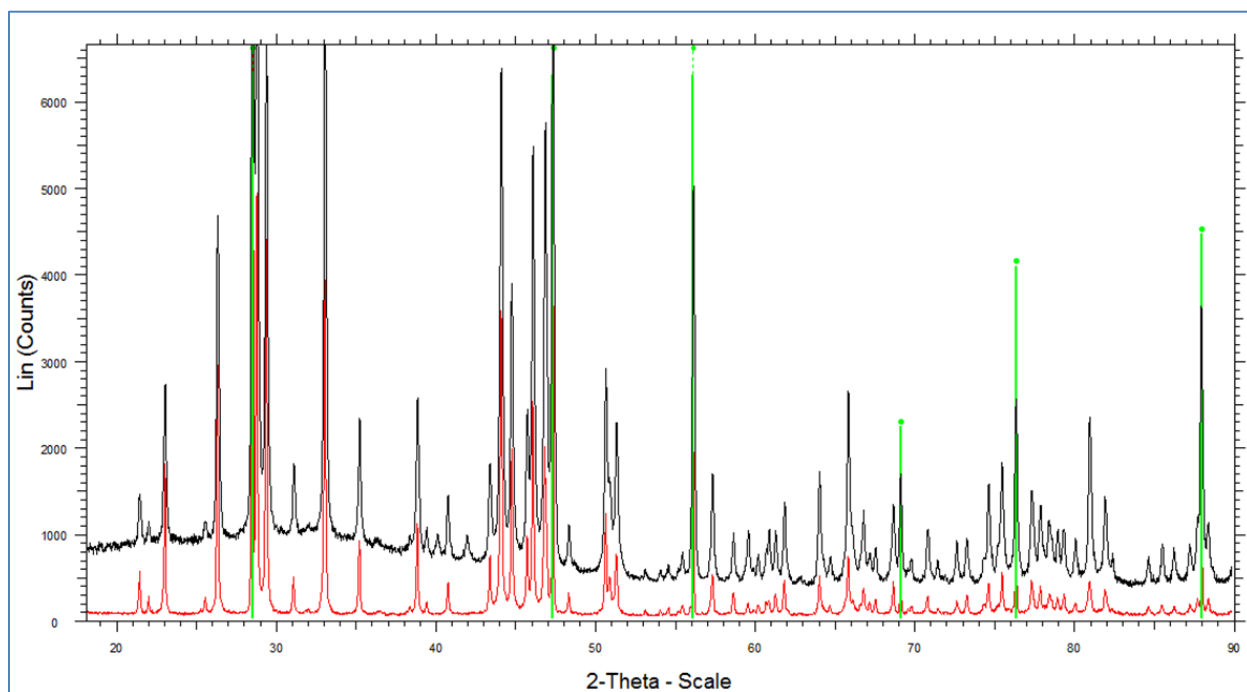
pulverrøntgendiffraksjon. En mindre bit av hjørnebiten ble hakket av, pulverisert i morter, iblandet Si som internstandard og festet til prøveholder som vist i figur 3.1.1.2.



Figur 3.1.1.1 Hjørnebit av ZnSb(#A)JTK som ble brukt til XRD-analyse for å se renhet i ZnSb prøven.



Figur 3.1.1.2 Pulverisert ZnSb ble lagt på prøvebeholder og isopropanol ble dryppet over. Etter bortdamping av isopropanol lå pulveret flatt og var festet tilsynelatende bra til prøvebeholder og klart til XRD-analyse.



Figur 3.1.1.3 XRD-resultat av ZnSb(#A)JTK er rød graf. Sort graf er referansedata for en ren ZnSb-prøve fra en tidligere XRD-analyse, vel og merke gjort i et annet XRD-instrument ved Kjemisk institutt. Grønne streker markerer Si-utslagene i referansedata som ble brukt som internstandard.

Internstandard gjør at Si-utslagene lett gjenkjennes, og XRD-plottet kan justeres riktig i forhold til disse utslagene med data for Si i analyseprogram. Analyseprogrammet EVA ble brukt til studie av XRD-

resultat. XRD-resultat av ZnSb(#A)JTK er plottet som rød graf i figur 3.1.1.3. Sort graf er referansedata fra en ren ZnSb-prøve.

3.1.2 Hall-måling

Målingene ble gjort i instrumentoppsettet som nevnt i kapittel 2.1.2 ved romtemperatur. Målte verdier av resistivitet, bærertetthet og Hall-mobilitet for prøvene ZnSb(#A1)JTK og ZnSb(#A2)JTK er vist i tabell 3.1.2.1.

Tabell 3.1.2.1 Resultater fra Hall-måling av ZnSb(#A1)JTK og ZnSb(#A2)JTK

	Resistivitet ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	Ladningsbærertetthet, cm^{-3}	Hall-mobilitet, cm^2/Vs
ZnSb(#A1)JTK	0.10909	2.3082	263.09
ZnSb(#A2)JTK	0.11625	2.2417	248.58
Gjennomsnitt	0.113	$2.28 \cdot 10^{17}$	256

3.2 Elektrisk karakterisering av Cu/ZnSb-overgang

3.2.1 Varmebehandling og IV-målinger av baksidekontakt

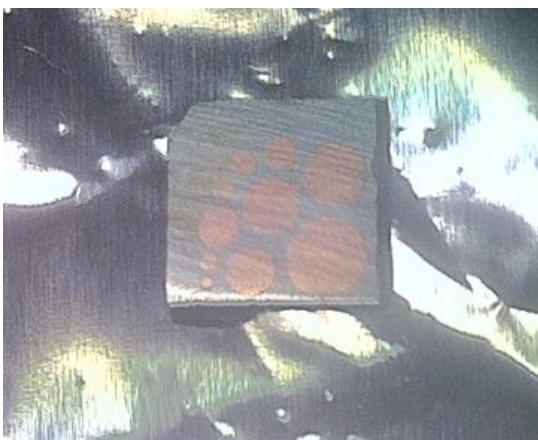
Varmebehandlingen og IV-målingen ble gjort som beskrevet i kapittel 2.3.1. Ved 250°C hadde baksidekontaktene fortsatt ikke ohmsk IV-karakteristikk. En feil med instrumentoppsettet ble avdekket, og IV-karakteristikken for prøven oppvarmet til 250°C viste seg å være ohmsk likevel. Kontaktene kan ha vært ohmske før denne temperaturen. Bilde av baksidekontaktene er vist i figur 3.2.2.1.

3.2.2 Karakterisering av Schottky-barrieren med IV-målinger

Prøve ZnSb(#A1)JTK ble valgt ut til å bli gjort IV-målinger på for å beregne Schottky-barrieren. Prøvedimensjonen er 5 x 5 mm. Baksidekontakter ble lagt på med en skyggemaske bestående av en tynn Al-foliebit lagt tvers over baksiden, for å få to adskilte Cu-kontakter. Oppvarmingen ble gjort stegvis helt opp til 250°C uten å registrere ohmsk IV-karakteristikk. Det viste seg at måleteknikk/instrumentbruk var tidligere feil, og ny måling av varmebehandlet prøve på 250°C viste ohmsk karakteristikk. Dessverre ble det ikke avdekket eksakt temperatur for når baksidekontaktene ble ohmske. Sirkulære frontkontakter av Cu ble pådampet etter utkutting av skyggemaske med Laser Cutter. Figur 3.2.2.1 og figur 3.2.2.2 viser bilde av henholdsvis bakside og frontside av Cu-ZnSb(#A106)JTK.



Figur 3.2.2.1 Baksidekontakter på Cu-ZnSb(#A106)JTK

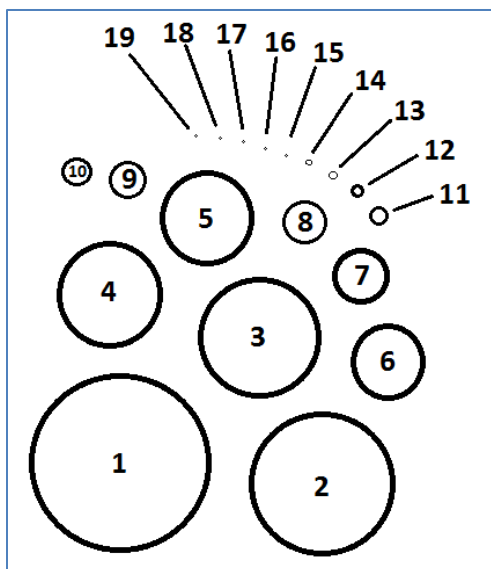


Figur 3.2.2.2 Sirkulære fronkontakter på Cu-ZnSb(#A106)JTK

Tabell 3.2.2.1 viser en oversikt over målt areal i optisk mikroskop for de forskjellige Schottky-sirklene. Diameter for tilkuttete sirkel med Laser Cutter før Si-ets av skyggemasken er vist i kolonne nummer 2. To typer linser i optisk mikroskop ble brukt til å måle diameteren på pådamede Cu-kontakter; 5x og 10x, som ga noe forskjellige beregnede areal. Et gjennomsnittsareal for hver sirkel ble utregnet og tenkt brukt videre. Nummerering av pådampede Schottky-sirkler vises i figur 3.2.2.3.

Tabell 3.2.2.1 Laser Cutter-instillinger og målte areal for de nummererte sirklene. X indikerer ikke tydelige sirkler for de minste sirklene.

Nr.	Laser-Cutter diameter [mm]	Ant. Streker (5x-linse)	Kalibrert diameter [mm]	Areal fra 5x-linse [mm ²]	Ant. Streker (10x-linse)	Kalibrert diameter [mm]	Areal fra 10x-linse [mm ²]	Diff diameter [mm]	Gj.snitt areal [mm ²]	Målt film-tykkelse [nm]
1	2	102	2.06061	3.3349	205.5	2.055	3.3168	0.006	3.3258	174
2	1.6	82	1.65657	2.1553	164	1.64	2.1124	0.017	2.1339	153
3	1.4	72	1.45455	1.6617	144	1.44	1.6286	0.015	1.6451	127
4	1.2	62	1.25253	1.2321	125	1.25	1.2272	0.003	1.2297	142
5	1	52	1.05051	0.8667	104.5	1.045	0.8577	0.006	0.8622	136
6	0.8	41	0.82828	0.5388	84.5	0.845	0.5608	-0.017	0.5498	139
7	0.6	31	0.62626	0.3080	65	0.65	0.3318	-0.024	0.3199	128
8	0.5	27.5	0.55556	0.2424	54	0.54	0.2290	0.016	0.2357	110
9	0.4	22	0.44444	0.1551	45	0.45	0.1590	-0.006	0.1571	111
10	0.3	16	0.32323	0.0821	35	0.35	0.0962	-0.027	0.0891	101
11	0.2	12	0.24242	0.0462	24.5	0.245	0.0471	-0.003	0.0467	116
12	0.15	9	0.18182	0.0260	18.5	0.185	0.0269	-0.003	0.0264	121
13	0.1	6.5	0.13131	0.0135	13.5	0.135	0.0143	-0.004	0.0139	139
14	0.08	5	0.10101	0.0080	11	0.11	0.0095	-0.009	0.0088	105
15	0.06	4	0.08081	0.0051	9	0.09	0.0064	-0.009	0.0057	93
16	0.04	2.5	0.05051	0.0020	7	0.07	0.0038	-0.019	0.0029	56
17	0.02	X			2	0.02	0.0003			215
18	0.01	X			X					261
19	0.005	X			X					177
5x-linse: 99 streker = 2.0 mm										
10x-linse: 100 streker = 1.0 mm										
Masketykkelse: 0.3 mm										

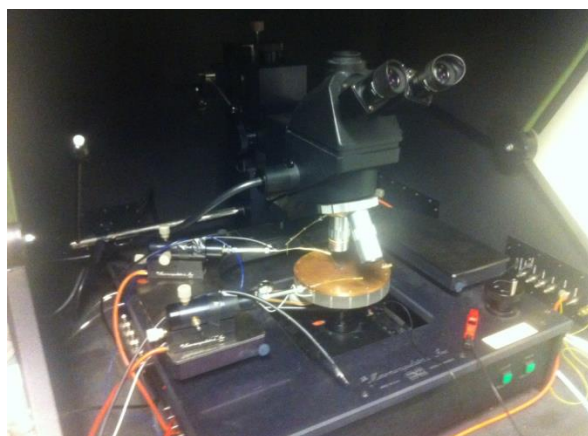


Figur 3.2.2.3 Nummerering av pådampede Schottky-sirkler

IV-målingene ble utført ved probestasjon for IV- og CV-karakterisering på MiNaLab, se figur 3.2.2.4 og figur 3.2.2.5. Under IV-måling ble prøven plassert direkte på Cu-platen under mikroskop som sees på figur 3.2.2.5 med baksidekontaktene ned. Prøven ble holdt på plass med ett par smale plastikkflater som berørte prøven i hver sin kant. Et lite spenn fra plastikkflatene holdt prøven på plass, som følge av at plastikkflatene ble festet med teip til Cu-platen. Dette ble gjort fordi prøven var for liten til å holdes på plass med vakuum-sug midt på Cu-plata under mikroskop. Alternativt kunne prøven blitt plassert over vakuum-suget i midten av Cu-bunnplate og nedsettelse av probe gjort uten mikroskop, men nøyaktigheten i nedsettelsen av probe ville blitt for dårlig. For øvrig bidro vakuumpumpen for dette suget til at probenålene vibrerte og skrapte opp Cu-film på prøven. Prøve satt nå fast og en probe ble satt i Cu-bunnplaten rett ved prøven, og en probe nummer 2 ble nedsatt på en Schottky-sirkel på prøven. IV-målingen kunne dermed starte.

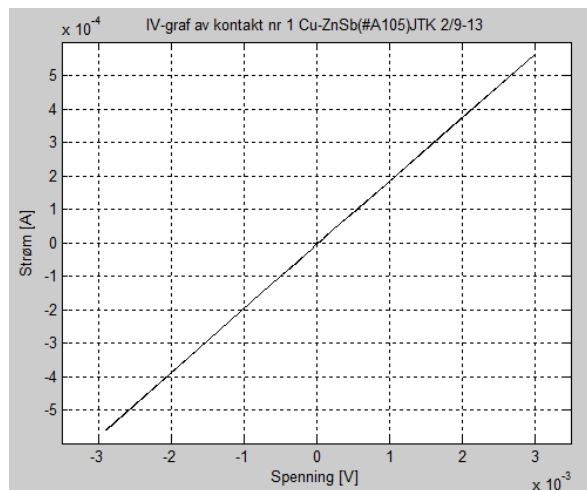


Figur 3.2.2.4 Proberom for IV- og CV-karakterisering

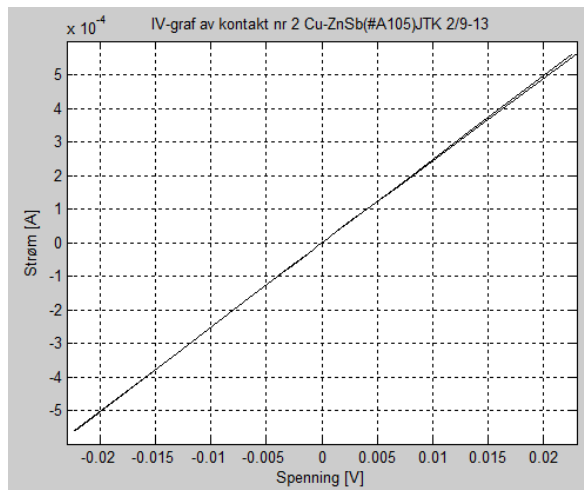


Figur 3.2.2.5 Underlagsplate av Cu med probeholdere på siden. Mikroskop for kontrollert nedsetting av prober.

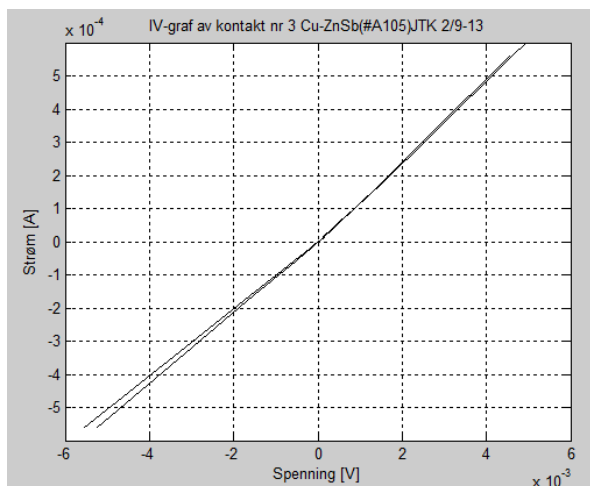
IV-målinger ble gjort uten stort hell i starten, da probenålen var svært vanskelig å plassere uten å ødelegge Cu-film. Måleprobene presset seg igjennom Cu-filmen ved for hardt trykk, og probene vibrerte og skrapte opp Cu-overflaten dersom trykket var for lite. Forskjellen mellom et for hardt og for løst trykk ved nedsettelse av probe var svært liten. Ønsket å måle IV-målinger i fravær av lys, så luken på probe-kassen ble lukket igjen etter nedsetting av probe og før måling. Denne luken er svært tung, og kun en liten vibrasjon som fulgt med lukking av luken ga vibrasjoner som forplantet seg til probespissen på prøven. For å unngå dette problemet ble det kjøpt inn gull-folie med tykkelse 0.1 mm og kuttet til svært små biter. Gullbiten med minste areal ble brukt til å plasseres på Schottky-sirkene for å være et støtdempende mellomledd mellom probespissen og Cu-filmen. Gull oksiderer ikke og har svært liten motstand, så dette var prinsipielt bra. Flere forsøk viste også at dette fungerte godt. Figur 3.2.2.6 til og med figur 3.2.2.12 viser IV-plot med ohmsk karakteristik av Schottky-kontaktene 1, 2, 3, 4, 5, 7 og 8. Schottky-kontakt nr 6 hadde store deler av Cu-filmen skrapet bort av probenål ved tidligere tester og ble ikke målt. Dette er de største av kontaktene som tilkuttete gullbiter var små nok til å dekke som mellomlegg mellom probe og Cu-film uten å komme utenfor Cu-sirkelen. Uten gullbit som mellomlegg ble målingene unøyaktige med IV-fra med flakkende verdier. Som IV-grafene viser, er det ingen tegn til diode-karakteristikk. Det ble gjort 2 IV-målinger for hver strømretning, slik at det i hvert grafplot er 2 IV-grafer i både negativ- og positiv strømretning. Alle plot viser lineære grafer, bortsett fra kontakt nr 3 som har et litt forskjellig stigningstall for negativ- og positiv strømretning. Det var en systematisk loggefeil av spenningsverdier i LabView-program brukt til IV-analysen som ikke ble funnet ut av. Omgikk problemet med manuell redigering av data i datafil etter måling.



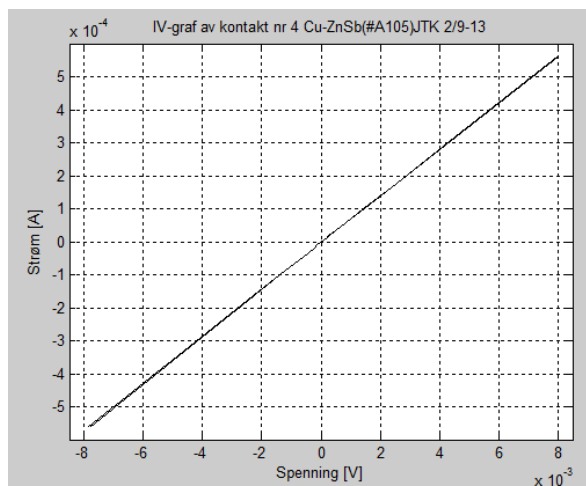
Figur 3.2.2.6 IV-måling av Schottky-kontakt nr 1



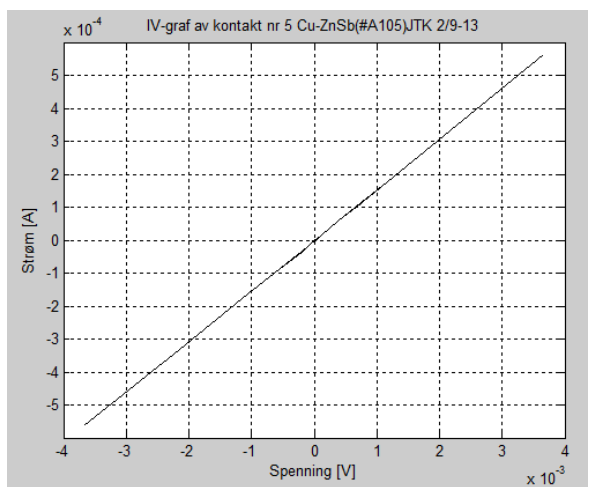
Figur 3.2.2.7 IV-måling av Schottky-kontakt nr 2



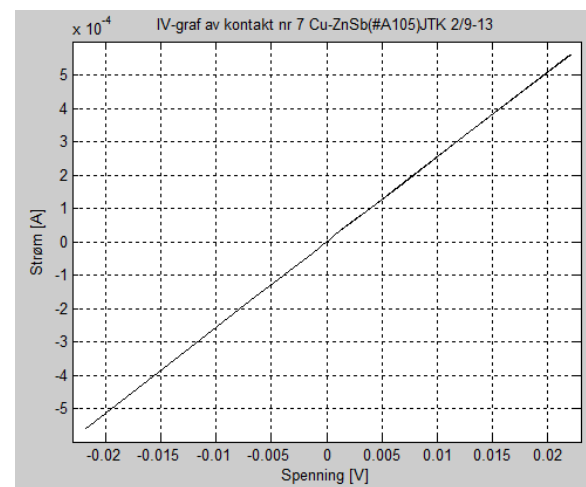
Figur 3.2.2.8 IV-måling av Schottky-kontakt nr 3



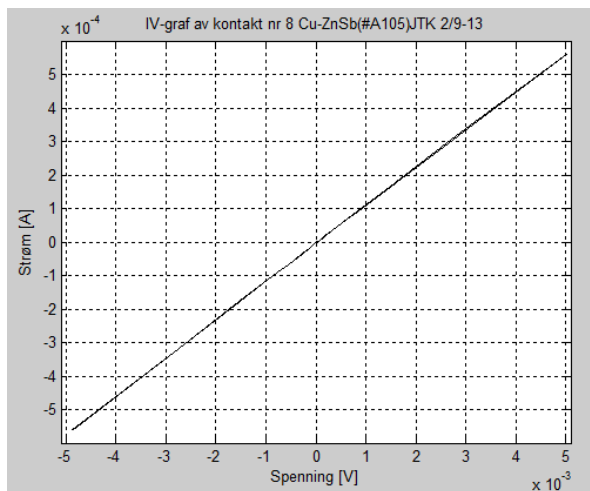
Figur 3.2.2.9 IV-måling av Schottky-kontakt nr 4



Figur 3.2.2.10 IV-måling av Schottky-kontakt nr 5



Figur 3.2.2.11 IV-måling av Schottky-kontakt nr 7

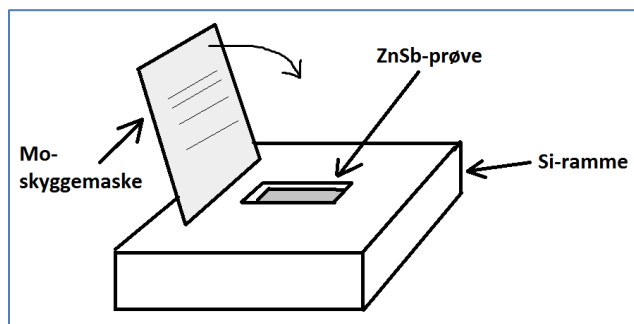


Figur 3.2.2.12 IV-måling av Schottky-kontakt nr 8

3.2.3 Karakterisering av kontaktmotstand med transmisjonslinjemetode (TLM)

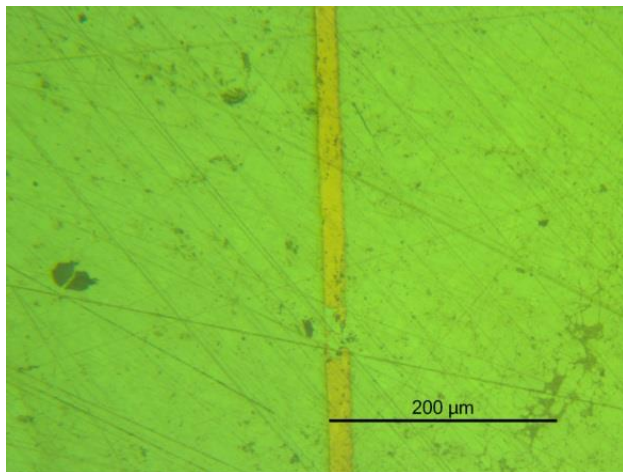
Prøven ZnSb(#A2)JTK ble kuttet til 2 prøver; ZnSb(#A21)JTK og ZnSb(#A22)JTK med diamantkutter på SMN. Disse prøvene ble 1.5 mm brede og 6.5 mm lange etter kutting. Bredden til sagbladet i diamantkutteren var bredere enn forventet, og gjorde at prøvene ble tynnere enn antatt.

Det ble tatt utgangspunkt i en 100 μm tykk Mo-folie. Av denne ble det kuttet til et rektangel for å gjøre diverse testkutt med forskjellige innstillinger for Laser Cutter. Test-kutting av spalteåpninger med forskjellige laser-bredde ble gjort ved siden av hverandre. Diameter til laserstrålen ble innstilt fra 2 μm til 25 μm . Etter laserkutting viste breddene av de minste spaltene i Mo-filmen viste seg å være omtrent 20 μm , sett i optisk mikroskop på renrommet i MiNaLab. Etter dette ble innstillingen for strålediameter 10 μm brukt videre. Kuttene var svært jevne i spaltekantene, men enkelte steder hang det igjen frynser fra Mo-filmen. På både oversiden og undersiden av Mo-filmen spriket det opp noen frynser fra overflaten, som da ville trykkes ned mot ZnSb-prøveoverflaten ved påleggelse av skyggemasken før damp av Cu-film. Disse Mo-frynsene i kantene av spaltene vil utgjøre en fare for lift-off etter at Cu-kontaktene er lagt på. De så ut til at det var en betydelig skråkant ned mot spalteåpningen fra oversiden av Mo-film som var rettet mot laser-strålen. Varmegenereringen er størst i overflaten, og det at det tar lit tid å brenne igjennom Mo-filmen. Dette ser ut til å være årsaken til denne skråkanten. Oversiden ble derfor lagt ned mot prøven for å unngå lift-off, og det ble gjort en test-damp på en Si-wafer som ga kontaktlengder på 20 μm . Enkelte steder var det brudd i kontakt-stripene, men over store deler av pådampet område var intakte. En pådamp av A21-prøven ble gjort, med en tilkuttet ramme med tykkelse lik prøvetykkelsen (0.83 mm) av 2 Si-wafer lagt på hverandre. Se skisse i figur 3.2.3.1. Si-waferene ble kuttet til med omriss på 30 x 30 mm, og laget en liten utskjæring i midten på størrelse med TLM-prøvene; 1.6mm x 6.5mm. Et tilklippet renroms tørkepapir ble lagt under prøven for å få den til å fjære mot masken, noe som viste seg å fungere bra. Festing av Si-ramme og skyggemaske over prøven ble gjort med ensidig teip på en større Si-wafer.

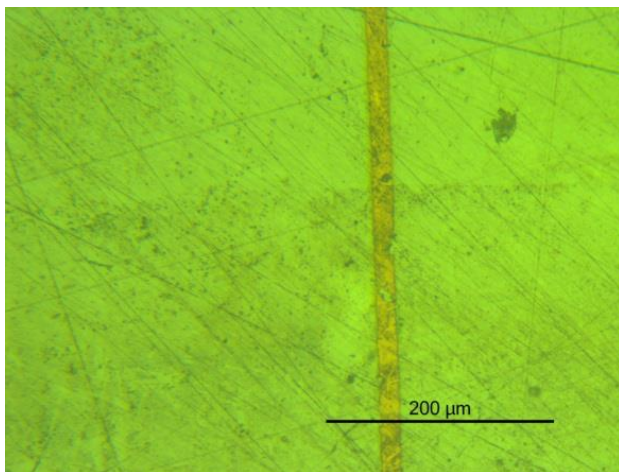


Figur 3.2.3.1 Skisse av Si-ramme med skyggemaske og prøve

Etter pådamp og demontering av prøven fra Si-ramme og skyggemaske, var det enkelte steder brudd i kontakten. Dette var dessverre mer enn det lille som var tilfelle for Si-testdampen. Grunnen kan være oppskraping ved demontering fra skyggemasken. ZnSb(#A21)JTK skifter nå navn til Cu-ZnSb(#A21)JTK. Cu-kontaktene fikk en lengde på 20 μm og tykkelsen ble målt til å være 170 nm med Stylus profilometer.

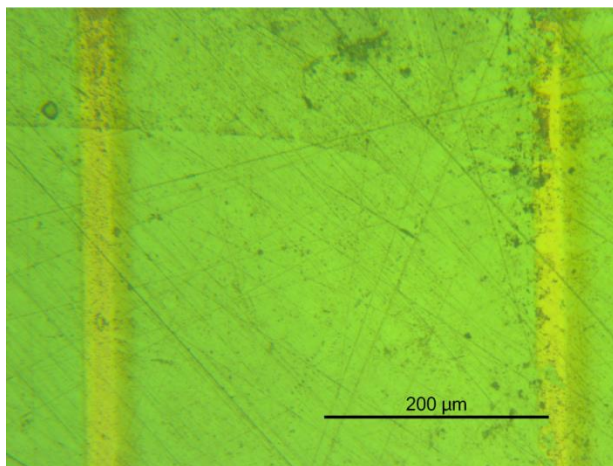


Figur 3.2.3.2 Cu-ZnSb(#A21)JTK, bilde 1

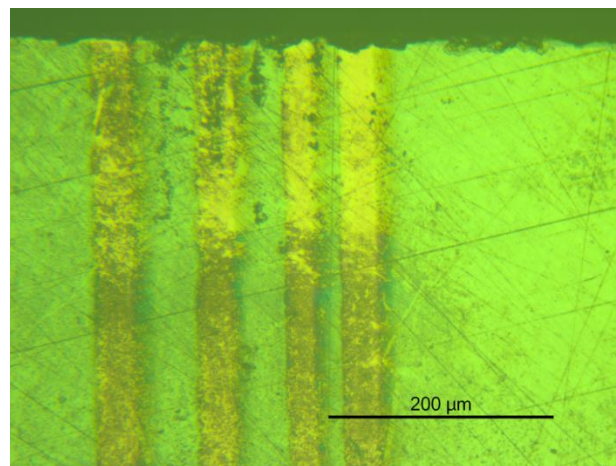


Figur 3.2.3.3 Cu-ZnSb(#A21)JTK, bilde 2

Før pådamp av A21-prøven ble skyggemasken festet veldig godt med teip på alle fire sidekantene, og det var svært vanskelig å demontere prøven fra skyggemasken etter pådamp. Antar at det var dette som førte til oppskrapningen av Cu-kontaktene, og ønsker en pådamp av A22-prøven med kun to sidekanter av skyggemasken festet med teip. Slik vil fjerning av kun én teip være nok til å lukke opp skyggemasken som et lokk for å fjerne prøven. Et nytt forsøk med A22-prøven ble gjort med dette nye feste-prinsippet, og resultatet sees i figur 3.2.3.4 og figur 3.2.3.5. For denne pådampen ble skyggemasken laget med så korte kontaktavstander som mulig, og i figur 3.2.3.5 sees det at dette førte til mye større kontaktlengder på grunn av varmeutviklingen etter gjentatte laserkutt. Laser kuttene ble gjort med 10 sekunders mellomrom slik at varmen skulle bli ledet bort før neste kutt. To laserkuttinger per spalte ble også gjort i et forsøk på å fjerne frynser. Kontaktlengdene til Cu-kontaktene på Cu-ZnSb(#A22)JTK ble omtrent 25 μm og tykkelsen ble 150 nm.



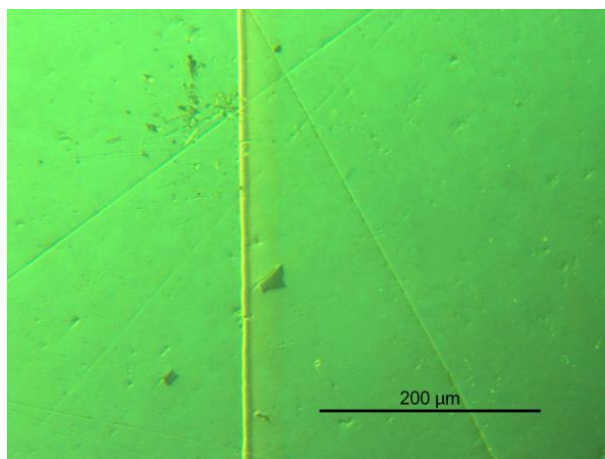
Figur 3.2.3.4 Cu-ZnSb(#A22)JTK, bilde 1



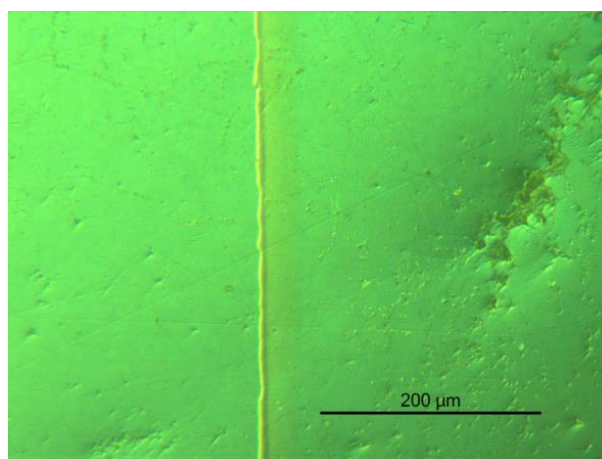
Figur 3.2.3.5 Cu-ZnSb(#A22)JTK, bilde 2

Ser at også Cu-ZnSb(#A22)JTK har kontaktbrudd her og der. Avmonteringen etter pådamp gikk veldig greit nå som mengden festeteip var mindre, derfor antas bruddene å være et resultat av frynsete Mo-kanter ved spalteåpningene. Det bør derfor gjøres en ets av Mo-masken før pådamp, for å fjerne Mo-frynser. Frynsene ble sett i optisk mikroskop som små oppkveilede frynser enkelte steder ved spalteåpningene. Cu-ZnSb(#A21)JTK og Cu-ZnSb(#A22)JTK ble pusset med diamantpapir og poleringsduk på begge

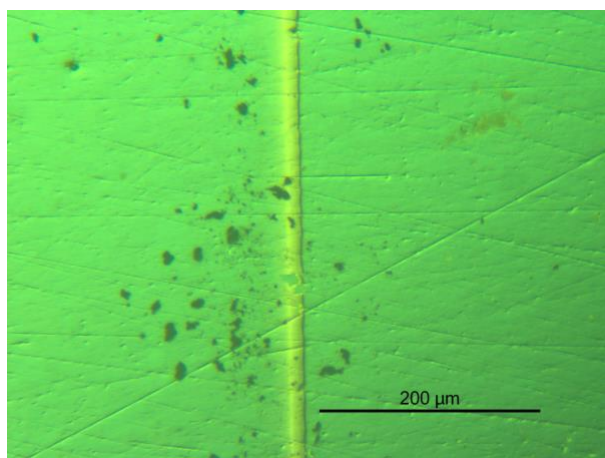
sider, slik at det nå var 4 muligheter for å gjøre en tilfredsstillende pådamp. I et forsøk på å få prøveopparbeidingen for TLM-prøvene unna raskt, ble en Mo-maske med to isolert lagde skyggemaske-mønster ved siden av hverandre laget. Slik skulle både ZnSb(#A212)JTK og ZnSb(#A222)JTK dampes på likt, og sjansen for å lykkes var dobbelt så stor. Denne gangen ble det ene av de to spaltemønstrene kuttet to ganger per spalte, for å se om dette ville kunne fjerne en del av Mo-frynsene. A222-prøven skulle dampes på med denne delen av skyggemasken, og ville da kanskje få en større kontaktlengde enn A212-prøven. Mo-masken ble etter laserkutting lagt i en fosfor-løsning beregnet på å etse Mo med 40 Å/s. Antok at å etse bort 0.2 µm ville være nok til å fjerne de skarpe frynsene, og lot Mo-masken være i løsningen i 50 s. Pådamp ble gjort for begge prøver samtidig og resultatene vises i figur 3.2.3.6 og figur 3.2.3.7 for Cu-ZnSb(#A212)JTK, og i figur 3.2.3.8 og figur 3.2.3.9 for Cu-ZnSb(#A222)JTK.



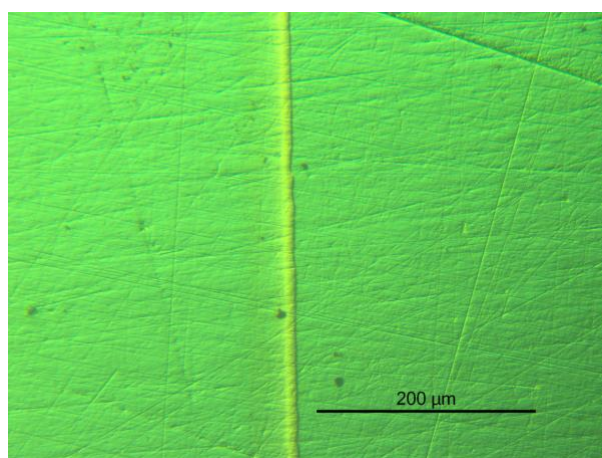
Figur 3.2.3.6 Cu-ZnSb(#A212)JTK, bilde 1



Figur 3.2.3.7 Cu-ZnSb(#A212)JTK, bilde 2



Figur 3.2.3.8 Cu-ZnSb(#A222)JTK, bilde 1

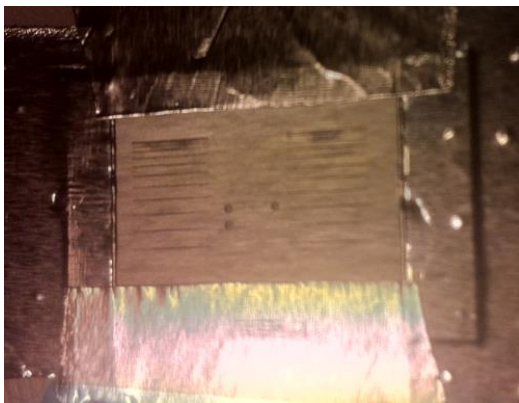


Figur 3.2.3.9 Cu-ZnSb(#A222)JTK, bilde 2

Ser at det også er brudd etter pådamp denne gangen også. Dessverre var kun én kontakt var hel på A212-prøven, og to kontakter ved siden av hverandre var hele på A222-prøven. Som antatt ble kontaktlengden for A222-prøven litt større enn for A212, på grunn av en ekstra laserkutting for hver spalteåpning. Men overraskende nok ble kontaktlengdene ~ 6.5 µm på A212-prøven (enkelte steder så tynt at det nærmet seg brudd), og ~ 14 µm på A222-prøven. Dette var mye mindre kontaktlengde enn forrige pådamp, selv etter

ets av Mo-masken. Laser Cutter-instillingene var de samme for forrige Mo-masker. Det ble ikke brukt magnetrører under ets, kun sirkulære bevegelser av plastbeger med ets og maske i ble gjort for hånd. Dette var antagelig for lite til å fjerne etsebobler som dannet seg på Mo-masken, og etsen fungerte antagelig ikke godt nok.

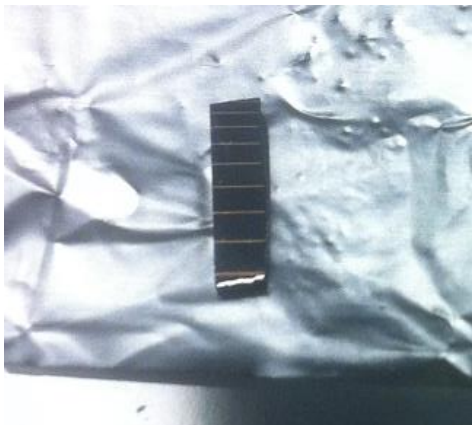
Nytt forsøk med ets samme ets brukt på forsøk nevnt over. Mo-filmen med tilkuttede spalter for TLM-mønster ble holdt i etseløsningen i 20 min med temperatur på 40°C opprettholdt i vannbad på varmeplate med selvjusterende temperatur. Frynser på Mo-filmen etter kutting med Laser Cutter var fjernet fullstendig når spalteåpningene var omtrent 50 μm brede. Opprinnelig var disse $\sim 6.5 \mu\text{m}$ brede, så det måtte derfor en god del etsebehandling før frynsene var fjernet. Pådamp av Cu ga kontakter med lengden 50 μm og tykkelsen 270 nm, og Cu-ZnSb(#223)JTK ble varmebehandlet på 215°C for å herde metallkontaktene før IV-måling.



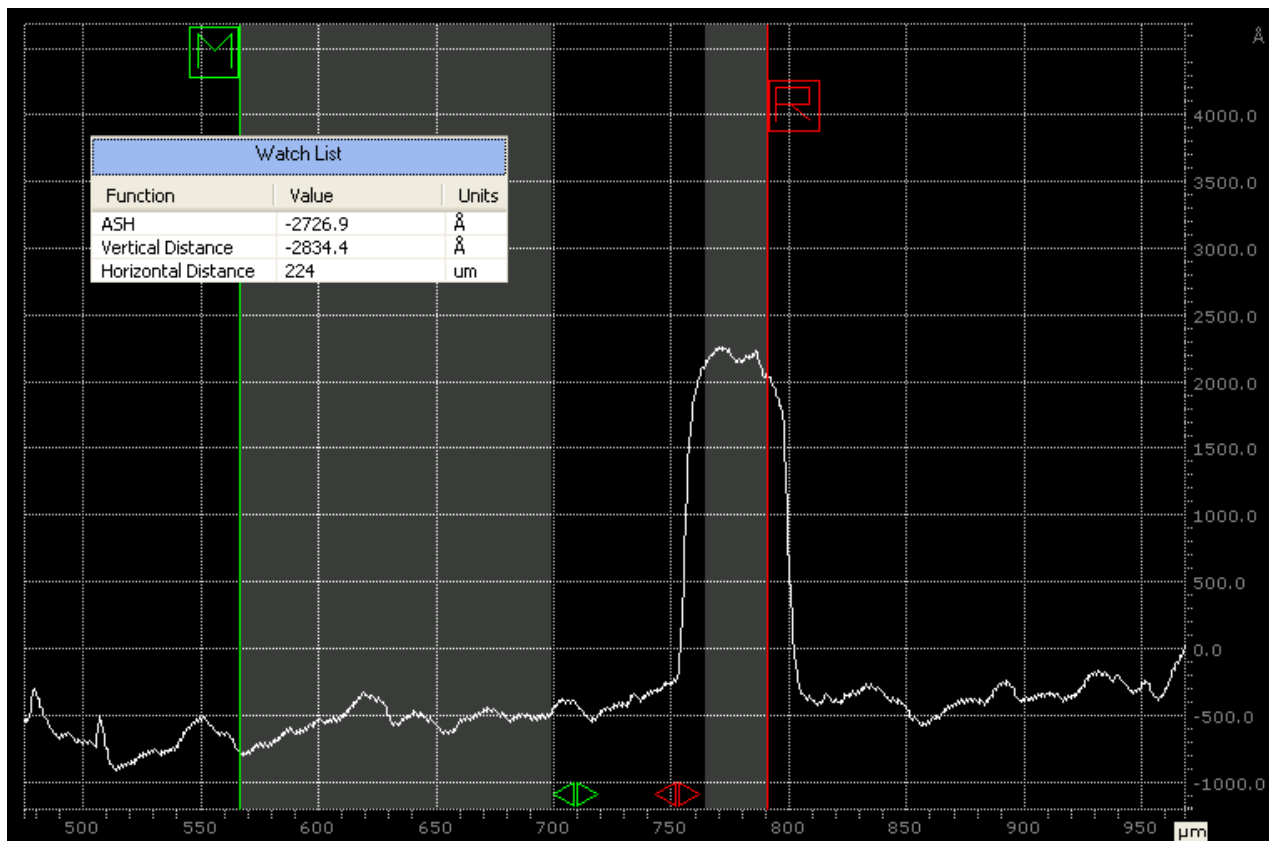
Figur 3.2.3.10 TLM skyggemaske av Mo etter Cu-pådamp. Masken er teipet til Si-wafer.



Figur 3.2.3.11 Undersiden av Si-wafer viser tilkuttede groper tilpasset ZnSb-prøven. ZnSb(#A222)JTK ble lagt i gropen til venstre.



Figur 3.2.3.12 Cu-ZnSb(#223)JTK etter pådamp av Cu-kontakter for IV-måling med TLM-metoden



Figur 3.2.3.13 Tykkelse- og lengdemåling av Cu-kontakter på Cu-ZnSb(#223)JTK med Stylus Profilometer

IV-måling av kontaktparene ble ikke fullført på grunn av tidsmangel.

3.3 Karakterisering av strukturforandring i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling

3.3.1 Røntgendiffraksjon

Som planlagt ble det tatt utgangspunkt i en ferdig sintret ZnSb-prøve, og det ble laget en helt ny standard ZnSb-prøve på SMN for anledningen. Men denne fikk tydeligvis for store kornstørrelser og dårlig tetthet, sett av matthet og sprekkdannelse i overflaten selv etter finpuss med diamantpapi, se figur 3.3.1.1. Maksimalt 3 prøver med noe mindre areal enn 5x5 mm ville være mulig med denne prøven. Hele biten til høyre på figur 3.3.1.1 og øvre halvdel av midterste bit, hadde fin nok blankhet i overflaten og mulighet for prøvetilkutting med ønsket arealstørrelser.



Figur 3.3.1.1 Sintret hovedprøve av ZnSb med for dårlig tetthet, diameter 25 mm.

Målet var å tilkutte 4 prøver, så det ble valgt å ta utgangspunkt i en tidligere sintret ZnSb. Denne hadde en oppdelt forfatning med flere biter, men blankhet i overflaten etter finpuss med diamantpapir var fin og tykkelsen var omtrent 1.5 mm. Utfordringen med denne hovedprøven av ZnSb var at kantene både var tilkuttete og avknekte. Dersom kun noen kanter ble kuttet rette ville denne levere akkurat de 4 ønskede prøvene. Dette ble gjort og enkelte prøvekanter forble avknekte med noe avrundet og enkelte skarpe kanter. De virket godt nok polert fra før sett i mikroskop, så overflatene ble ikke polert mer etter kuttingen. Cu-filmtykkelsen etter pådamp ble i ettertid registrert til å være 140 nm målt med Stylus Profilometer, og ikke 200 nm som ønsket. Temperaturlogg fra varmebehandlingene av B4-prøven er plottet med temperatur vs tid i figur 3.3.1.2 ($\sim 100^{\circ}\text{C}$), figur 3.3.1.3 ($\sim 200^{\circ}\text{C}$), figur 3.3.1.4 ($\sim 250^{\circ}\text{C}$), figur 3.3.1.5 ($\sim 300^{\circ}\text{C}$), figur 3.3.1.6 ($\sim 350^{\circ}\text{C}$) og figur 3.3.1.7 ($\sim 400^{\circ}\text{C}$). En treg korrigering i temperaturregulator gav en oversving til 125°C i temperatur for ønsket temperatur på 100°C i første oppvarming. Total varmebehandlingstid ble omtrent 25 min med temperatur rett under eller over 100°C . For oppvarming til 200°C ble det testet manuell justering av setpunkt-verdi underveis for å se om temperaturen kan holdes på maksimalt ønsket temperatur uten for mye svingninger. Men regulatoren var for treg til at dette ble effektivt. Total tid ved rundt 200°C ble 14 min. For 300°C , 350°C og 400°C traff ønsket temperatur bedre ved å vente med nedjustering av setpunkt-verdi for temperatur til temperaturen kom omtrent 4°C under ønsket maksimaltemperatur. Oversvingen av temperaturen kom da i området rett ved ønsket temperatur og holdt seg der i omtrent 4 min før nedkjøling. Fotografi via optisk mikroskop av B4-prøven mellom oppvarmingene vises i figur 3.3.1.8 til og med figur 3.3.1.14. Ser tydelige reaksjoner i overflaten etter temperaturene 350°C og 400°C .

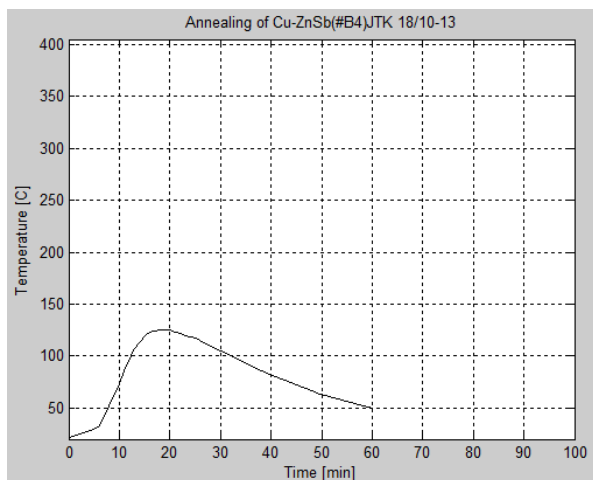


Fig.3.3.1.2 Oppvarming av B4 (~100°C)

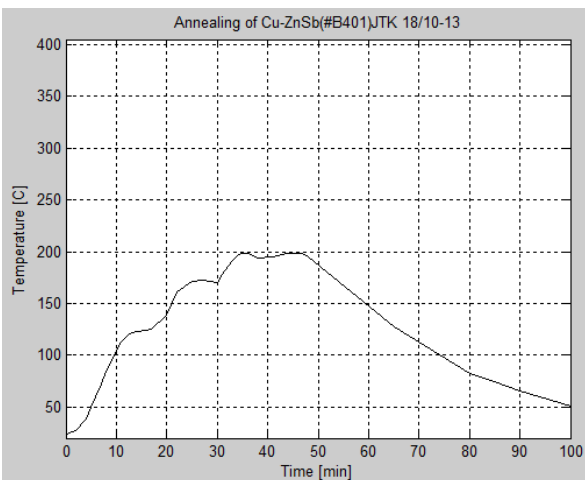


Fig.3.3.1.3 Oppvarming av B401 (~200°C)

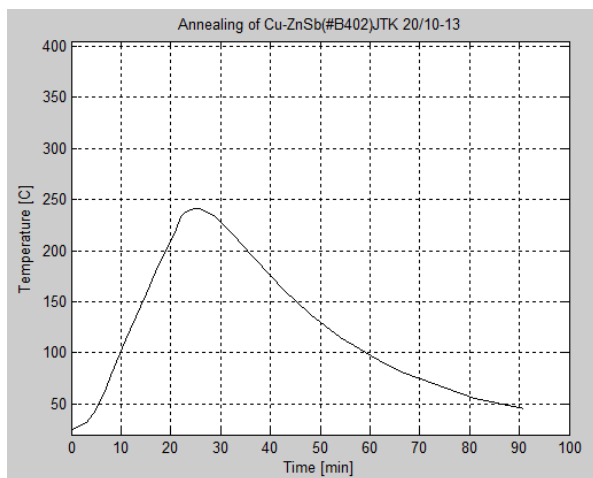


Fig.3.3.1.4 Oppvarming av B402 (~250°C)

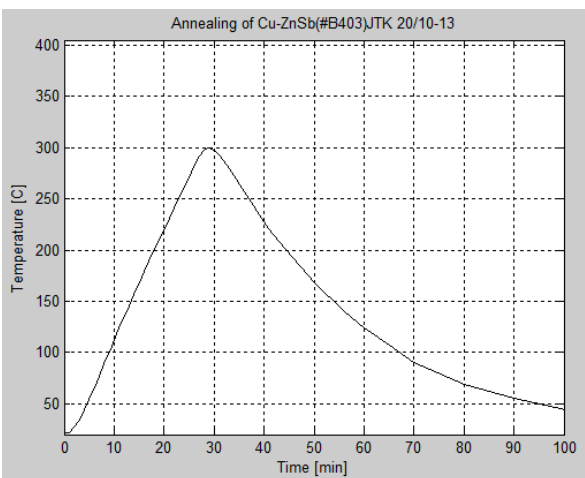


Fig.3.3.1.5 Oppvarming av B403 (~300°C)

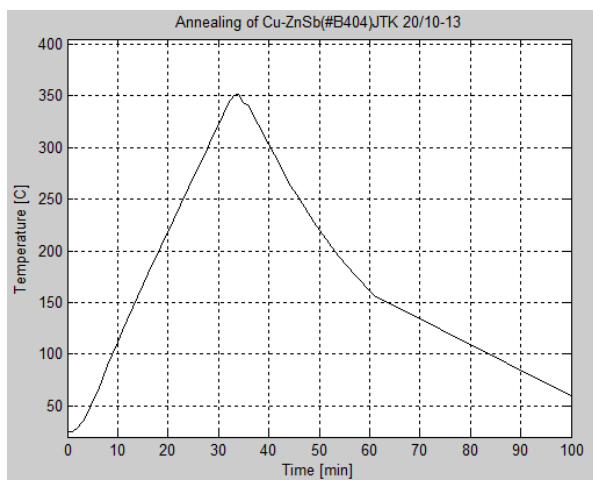


Fig.3.3.1.6 Oppvarming av B404 (~350°C)

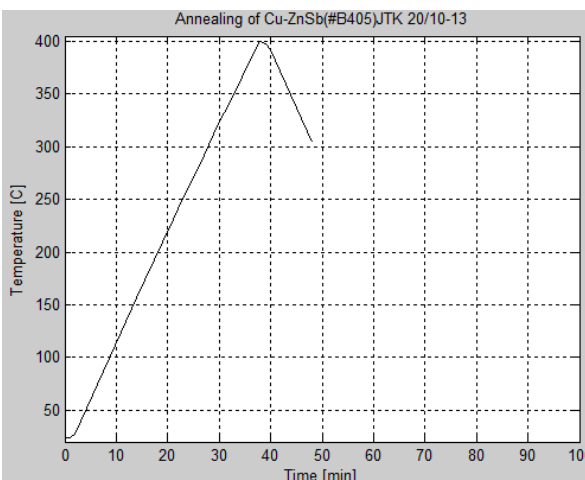


Fig.3.3.1.7 Oppvarming av B405 (~400°C)

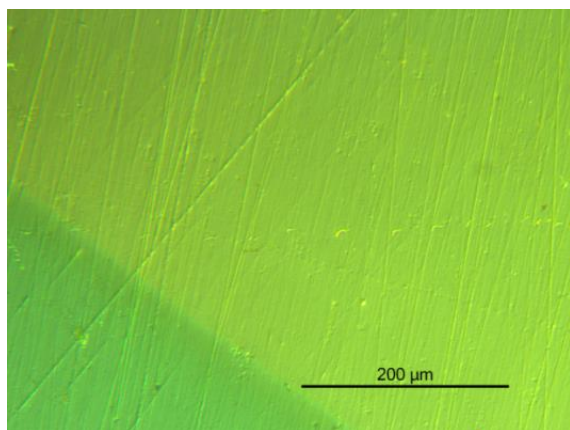


Fig.3.3.1.8 Cu-ZnSb(#B4)JTK (RT)

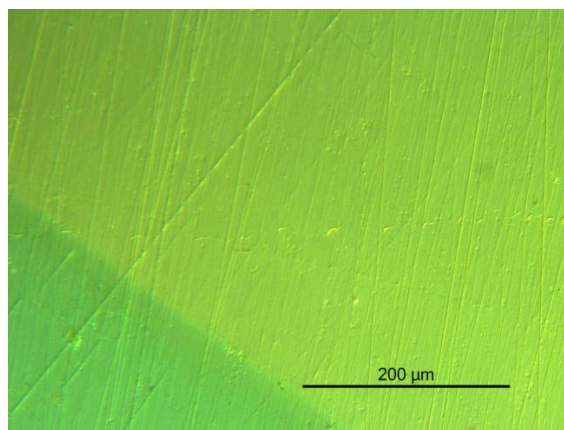


Fig.3.3.1.9 Cu-ZnSb(#B401)JTK (~100°C)

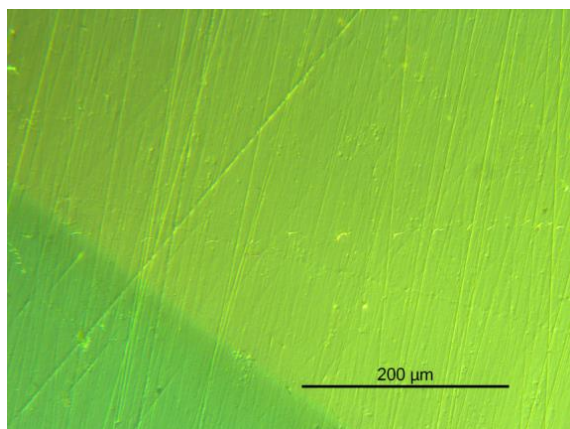


Fig.3.3.1.10 Cu-ZnSb(#B402) JTK (~200°C)

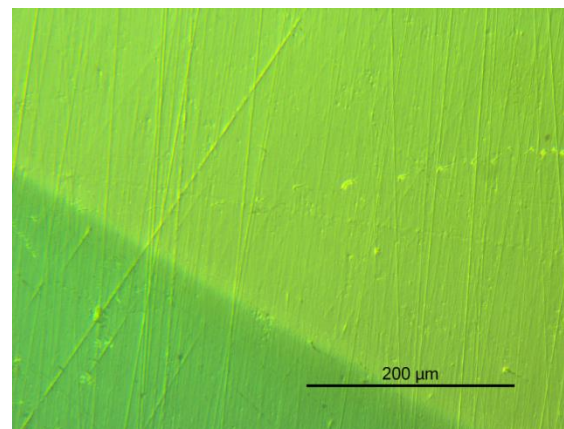


Fig.3.3.1.11 Cu-ZnSb(#B403)JTK (~250°C)

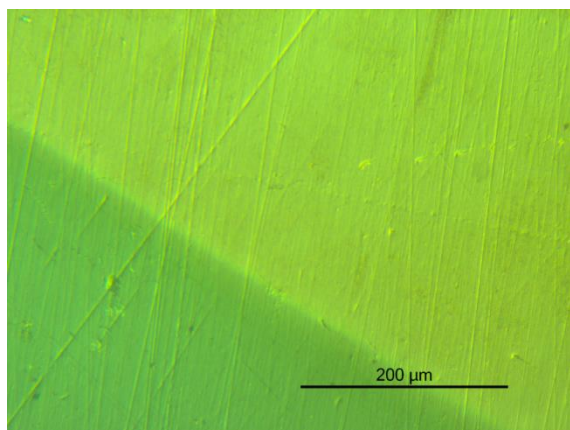


Fig.3.3.1.12 Cu-ZnSb(#B404) JTK (~300°C)

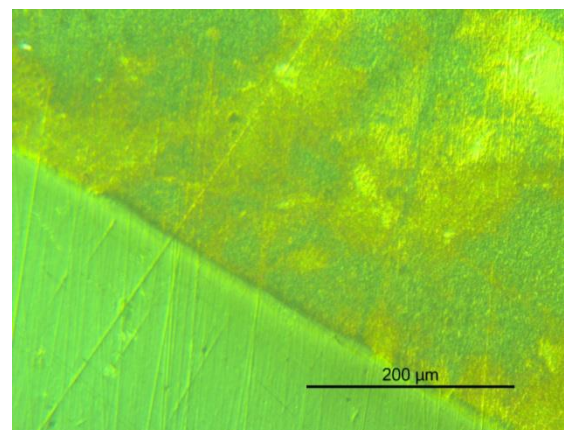


Fig.3.3.1.13 Cu-ZnSb(#B405)JTK (~350°C)

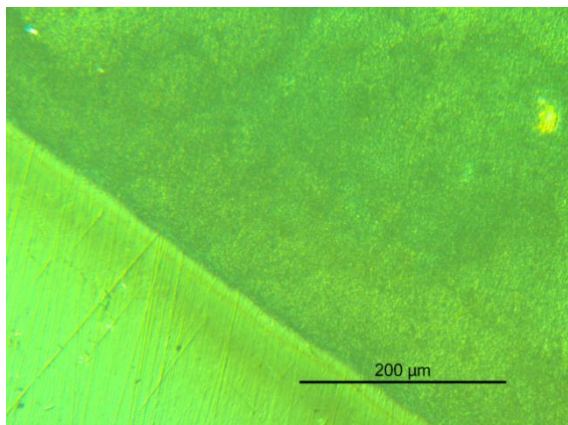


Fig.3.3.1.14 Cu-ZnSb(#B406) JTK (~400°C)

En svak reaksjon kan sees ved oppvarmingen til 300°C, og en betydelig reaksjon ved 350°C. Derfor ble B2-prøven varmet på 300°C og B3-prøven på 350°C. Temperaturlogg fra varmebehandlingen av B2-prøven er plottet i figur 3.3.1.15, og før- og etter-bilde tatt med optisk mikroskop er vist i henholdsvis figur 3.3.1.16 og figur 3.3.1.17. Temperaturlogg fra varmebehandlingen av B3-prøven er plottet i figur 3.3.1.18. Det er tatt med to ekstra før- og etter-bilder for B3-prøven på grunn av svært interessante reaksjoner, som er vist i figur 3.3.1.19, figur 3.3.1.20, figur 3.3.1.21 og figur 3.3.1.22.

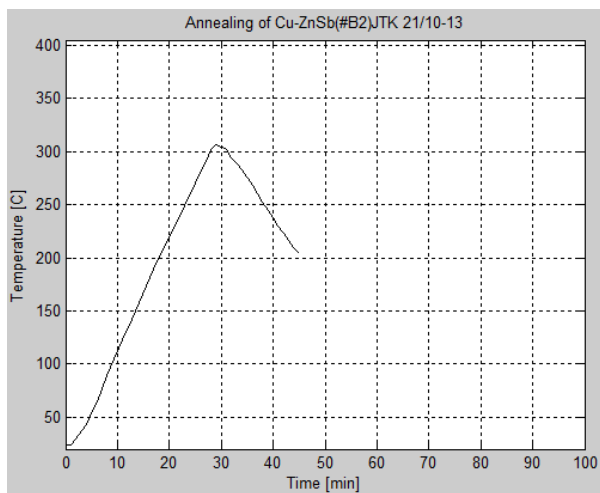


Fig.3.3.1.15 Oppvarming av B2 (~300°C)

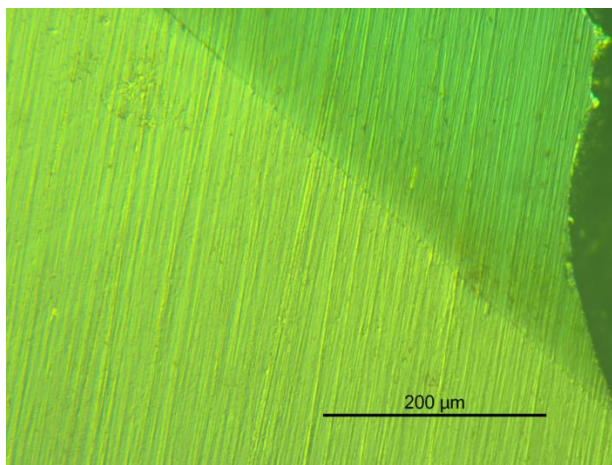


Fig.3.3.1.16 Cu-ZnSb(#B2) JTK (RT)

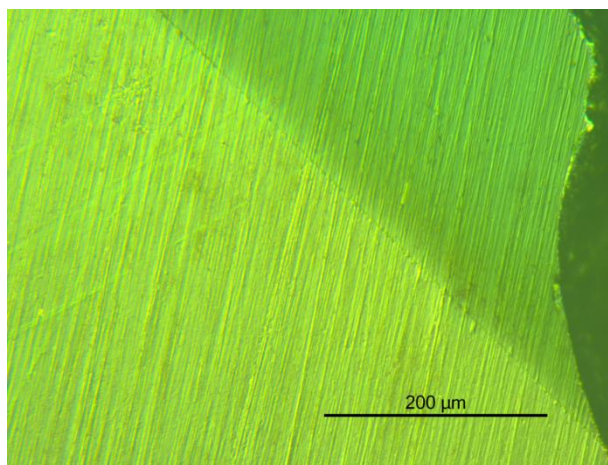


Fig.3.3.1.17 Cu-ZnSb(#B201) JTK (~300°C)

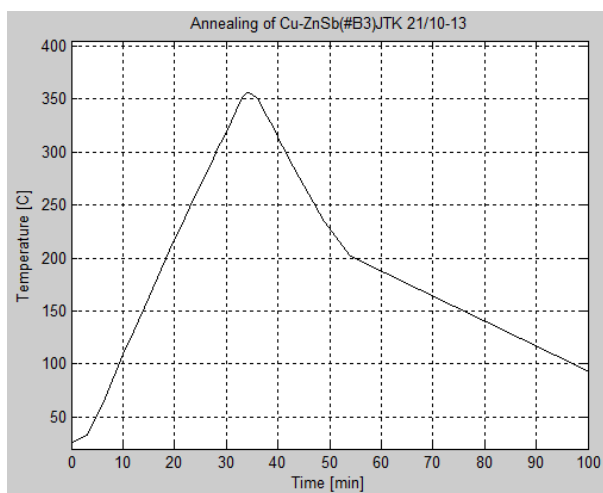


Fig.3.3.1.18 Oppvarming av B3 (~350°C)

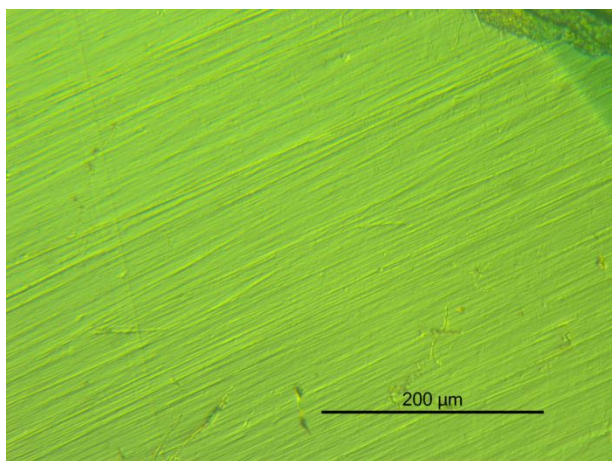


Fig.3.3.1.19 Cu-ZnSb(#B3) JTK (RT) 1.pkt

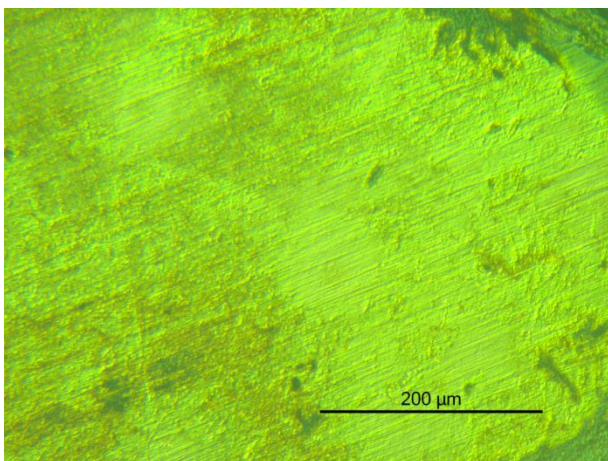


Fig.3.3.1.20 Cu-ZnSb(#B301) JTK (~350°C) 1.pkt

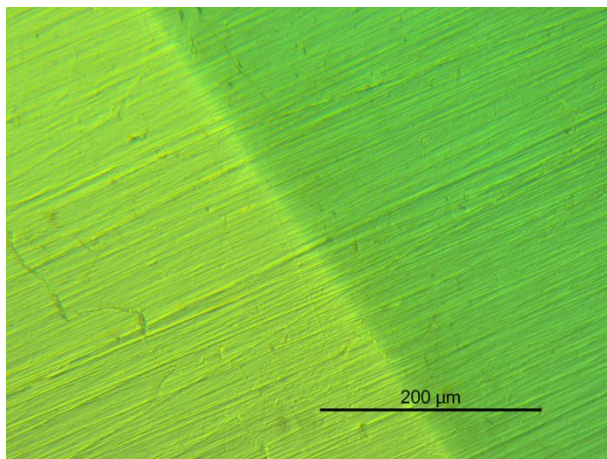


Fig.3.3.1.21 Cu-ZnSb(#B3) JTK (RT) 2.pkt

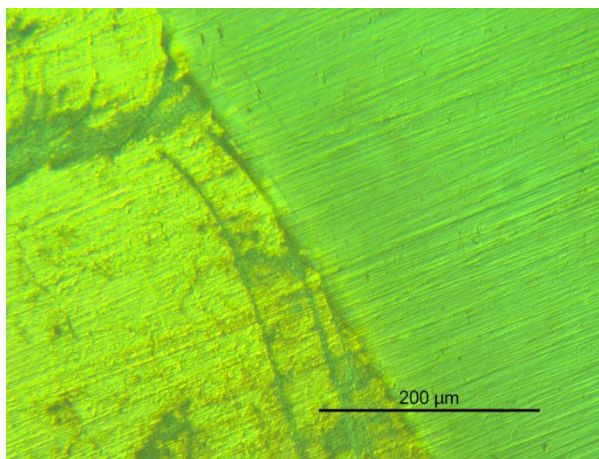


Fig.3.3.1.22 Cu-ZnSb(#B301)JTK (~350°C) 2.pkt

Figur 3.3.1.23, figur 3.3.1.25, figur 3.3.1.27 og figur 3.3.1.29 viser bilder av de ferdig varmebehandlede prøvene klare for XRD-analyse, fotografert med optisk mikroskop. Figur 3.3.1.24, figur 3.3.1.26, figur 3.3.1.28 og figur 3.3.1.30 viser bilder av henholdsvis de samme prøvene etter SIMS-analysen, som ble gjort etter XRD-analysen, fotografert med et helt vanlig kamera. Forandring i fargenyanser sees best i bildene fra vanlig kamera.

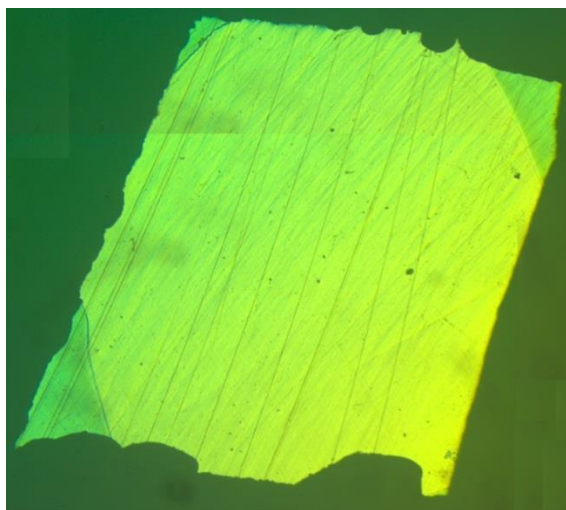


Fig.3.3.1.23 Cu-ZnSb(#B1) JTK (RT)



Fig.3.3.1.24 Cu-ZnSb(#B1)JTK (RT)

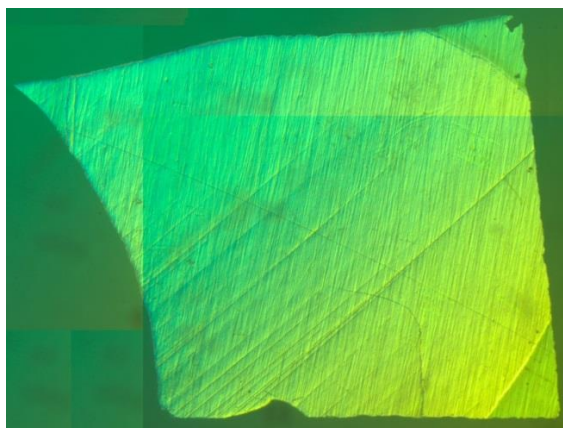


Fig.3.3.1.25 Cu-ZnSb(#B201)JTK ($\sim 300^{\circ}\text{C}$)



Fig.3.3.1.26 Cu-ZnSb(#B201)JTK ($\sim 300^{\circ}\text{C}$)

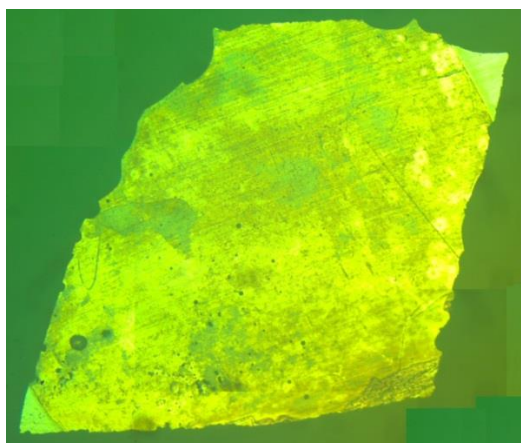


Fig.3.3.1.27 Cu-ZnSb(#B301) JTK ($\sim 350^{\circ}\text{C}$)



Fig.3.3.1.28 Cu-ZnSb(#B301) JTK ($\sim 350^{\circ}\text{C}$)

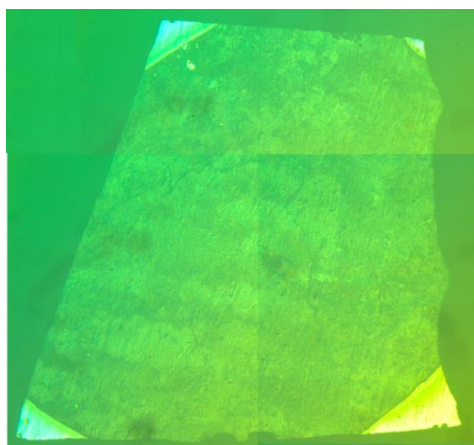


Fig.3.3.1.29 Cu-ZnSb(#B406)JTK ($\sim 400^{\circ}\text{C}$)



Fig.3.3.1.30 Cu-ZnSb(#B406)JTK ($\sim 400^{\circ}\text{C}$)

XRD-målinger ble gjort som beskrevet i kapittel 2.4.1. Resultatet for romtemperatur-referansen B1 viste 2 merkelige utslag ved 2θ -verdiene 27.49° og 27.82° , som ikke var til stede i de andre prøvene. Det ble tatt en ekstra XRD-måling av alle prøvene med de samme prøveholderne for å komme til bunns i dette. XRD-resultatene for RT-prøven ved andre måling viser ingen utslag ved disse 2θ -verdiene. Ellers er XRD-resultatene for andre målingen tilnærmet helt like resultatene fra første måling for alle de 4 prøvene.

Eneste treff i autosøk i EVA-programmet for disse to merkelige utslagene ved 27.49° og 27.82° var forbindelsen $\text{Gd}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. For kun toppen på 2θ lik 27.82° var det flere forbindelser som passet. Se figur 3.3.1.31 for plott av første XRD-måling (sort graf), andre XRD-måling (grønn graf) og referansedata for ZnSb med Si-internstandard.

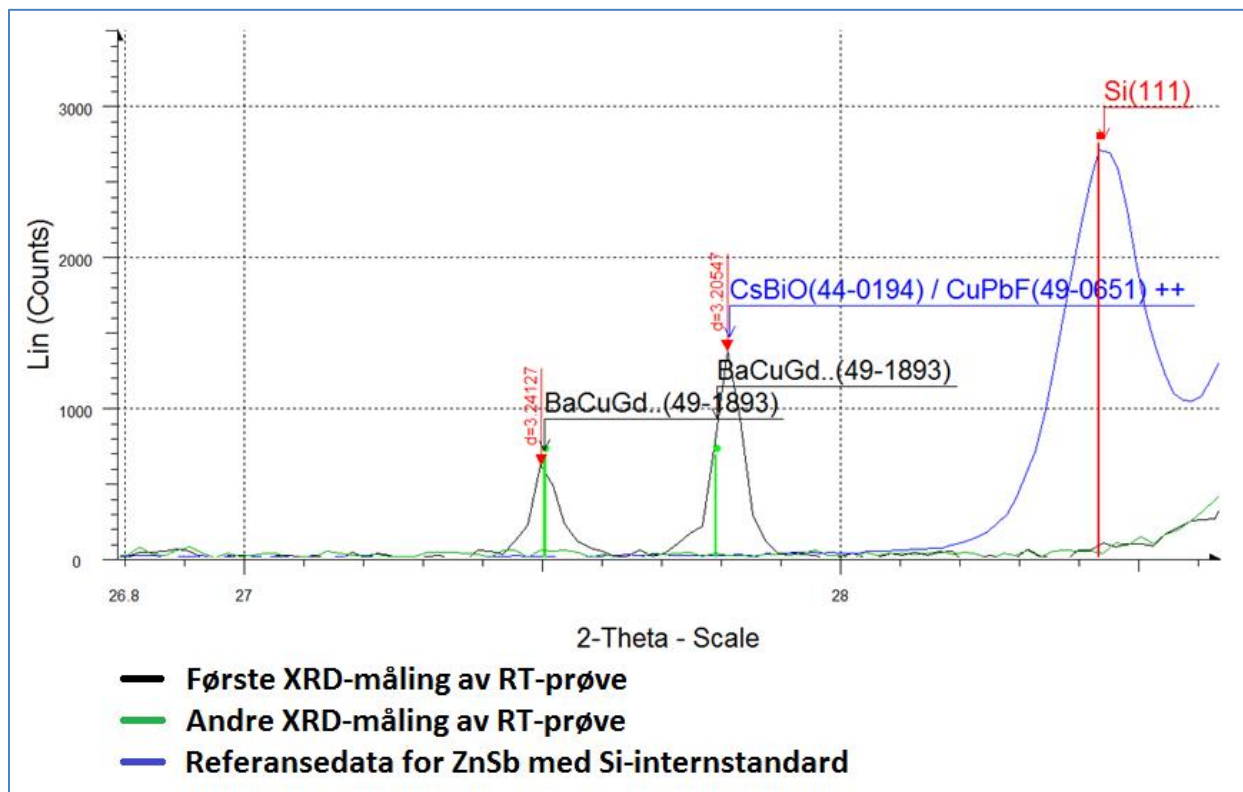


Fig.3.3.1.31 XRD-resultat av første og andre XRD-måling av Cu-ZnSb(#B1) JTK (RT). To grønne vertikale streker merker 2θ -verdi til forbindelsen BaCuGd funnet i databasen i programmet EVA, som var eneste treff i databasesøket. Rød vertikal strek viser Si(111) utslaget i referanseprøven for ZnSb.

Figur 3.3.1.32, figur 3.3.1.33, figur 3.3.1.34 og figur 3.3.1.35 viser utslag ved teoretisk 2θ -verdi for henholdsvis Cu(111), Cu(200), Cu(220) og Cu(311). Utslag ved Cu(222) og Cu(400) ble ikke registrert. Dette er alle mulige Cu-utslag i måleområdet $2\theta = [10^\circ, 120^\circ]$.

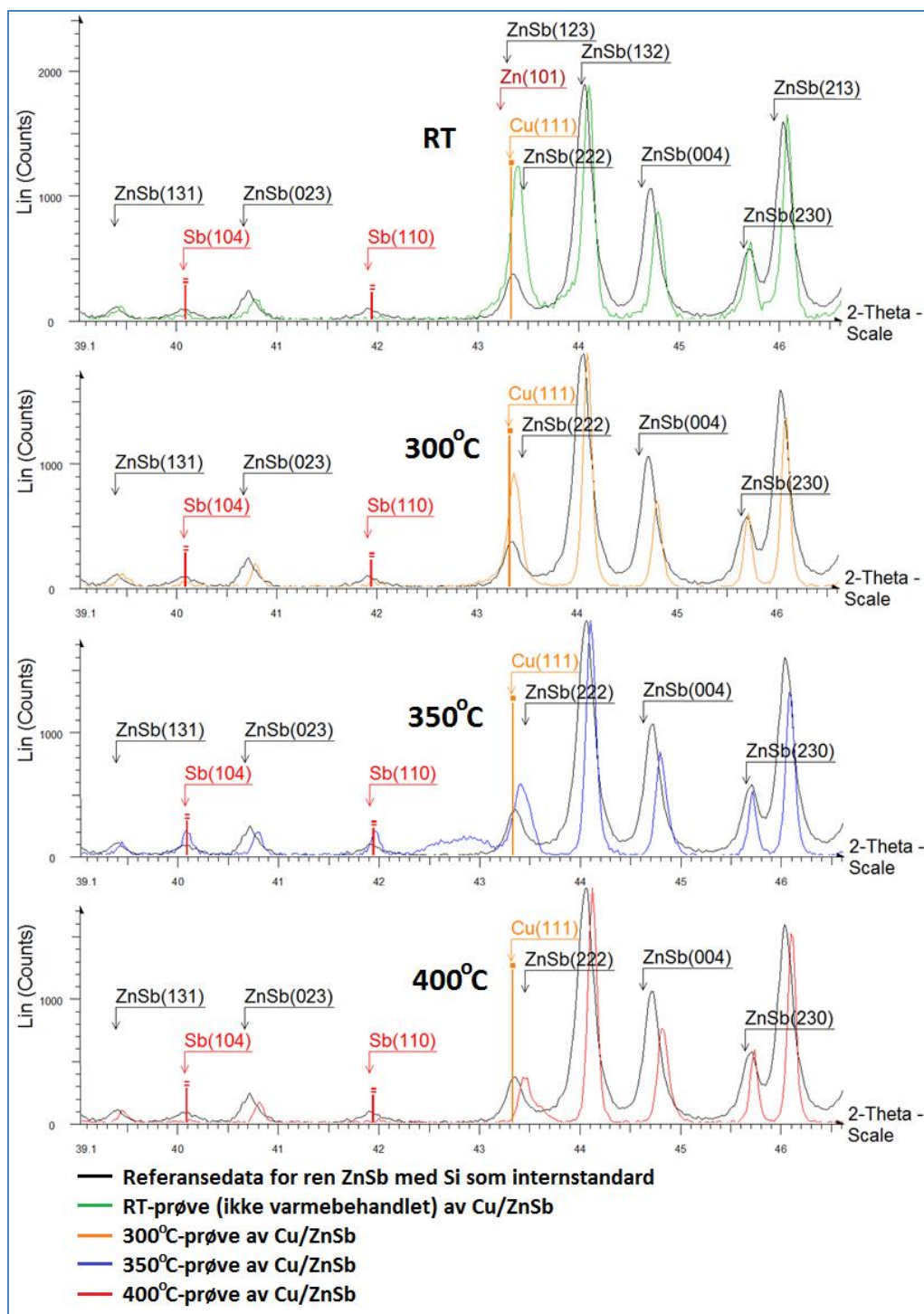


Fig.3.3.1.32 XRD-resultat ved Cu(111)-utslag $2\theta=43.317^\circ$. Fra toppen: Cu-ZnSb(#B1)JTK (RT), Cu-ZnSb(#B201)JTK (300°C), Cu-ZnSb(#B301)JTK (350°C) og Cu-ZnSb(#B406)JTK (400°C). Fargekodene beskrevet nederst i figur gjelder grafene. 2θ -verdier merket med piler som viser forbindelse og hkl-plan, er beregnet i PowderCell. Røde søyler viser referansedata for Sb og orange søyle viser referansedata for Cu i XRD-analyseprogrammet EVA. Graf for referansedata av ZnSb fra SMN vises som sort graf i alle diffraktogrammene. XRD-resultatene er normalisert i forhold til ZnSb(132) i referansen.

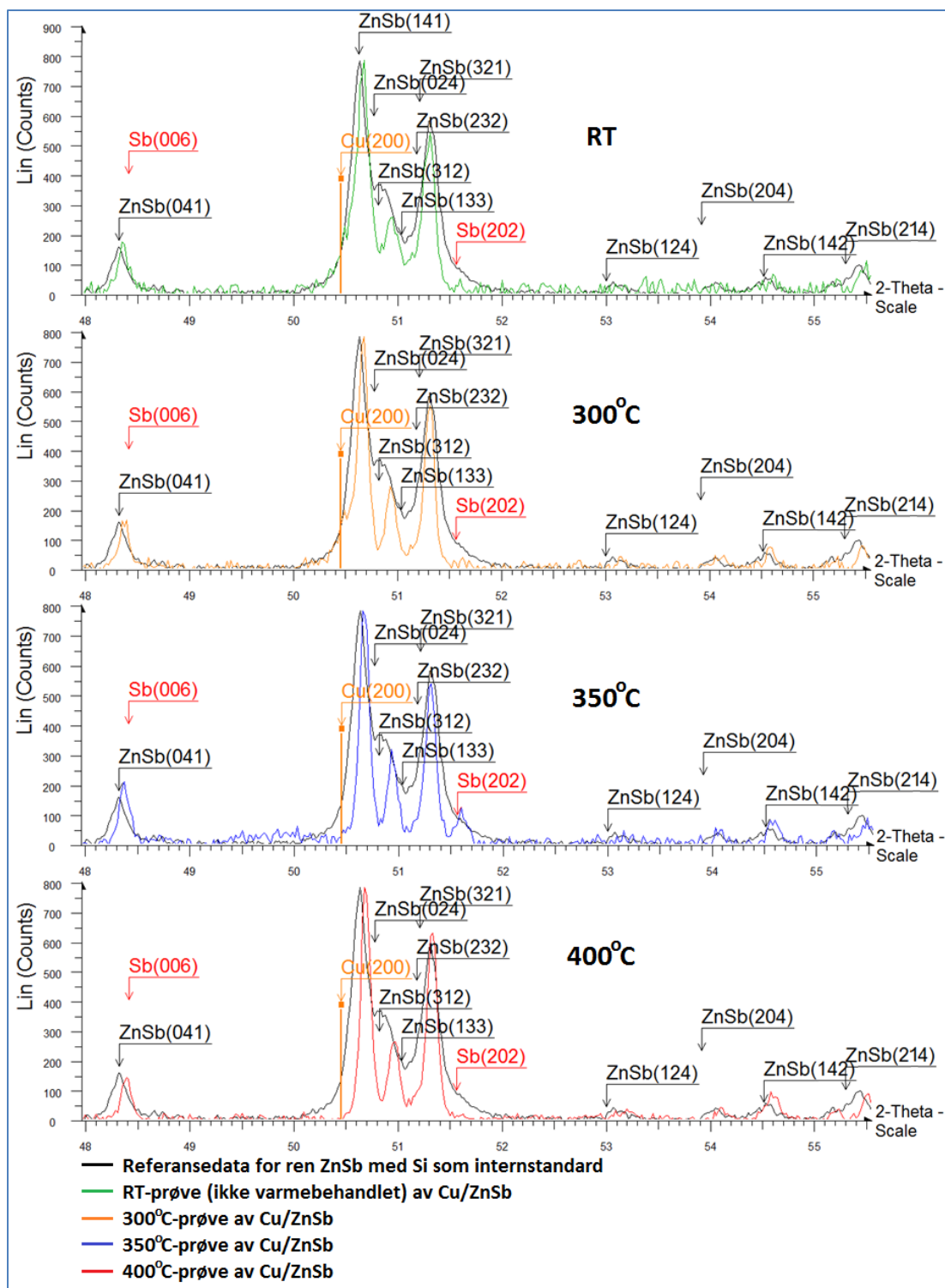


Fig.3.3.1.33 XRD-resultat ved Cu(200)-utslag $2\theta=50.449^\circ$. Fra toppen: Cu-ZnSb(#B1)JTK (RT), Cu-ZnSb(#B201)JTK (300°C), Cu-ZnSb(#B301)JTK (350°C) og Cu-ZnSb(#B406)JTK (400°C). Fargekodene nederst i figur gjelder grafene. 2θ -verdier merket med piler som viser forbindelse og hkl-plan, er beregnet i PowderCell. Orange søyle viser referansedata for Cu i EVA. Referansedata av ZnSb vises som sort graf i alle diffraktogrammene. XRD-resultatene er normalisert i forhold til ZnSb(141) i referansen.

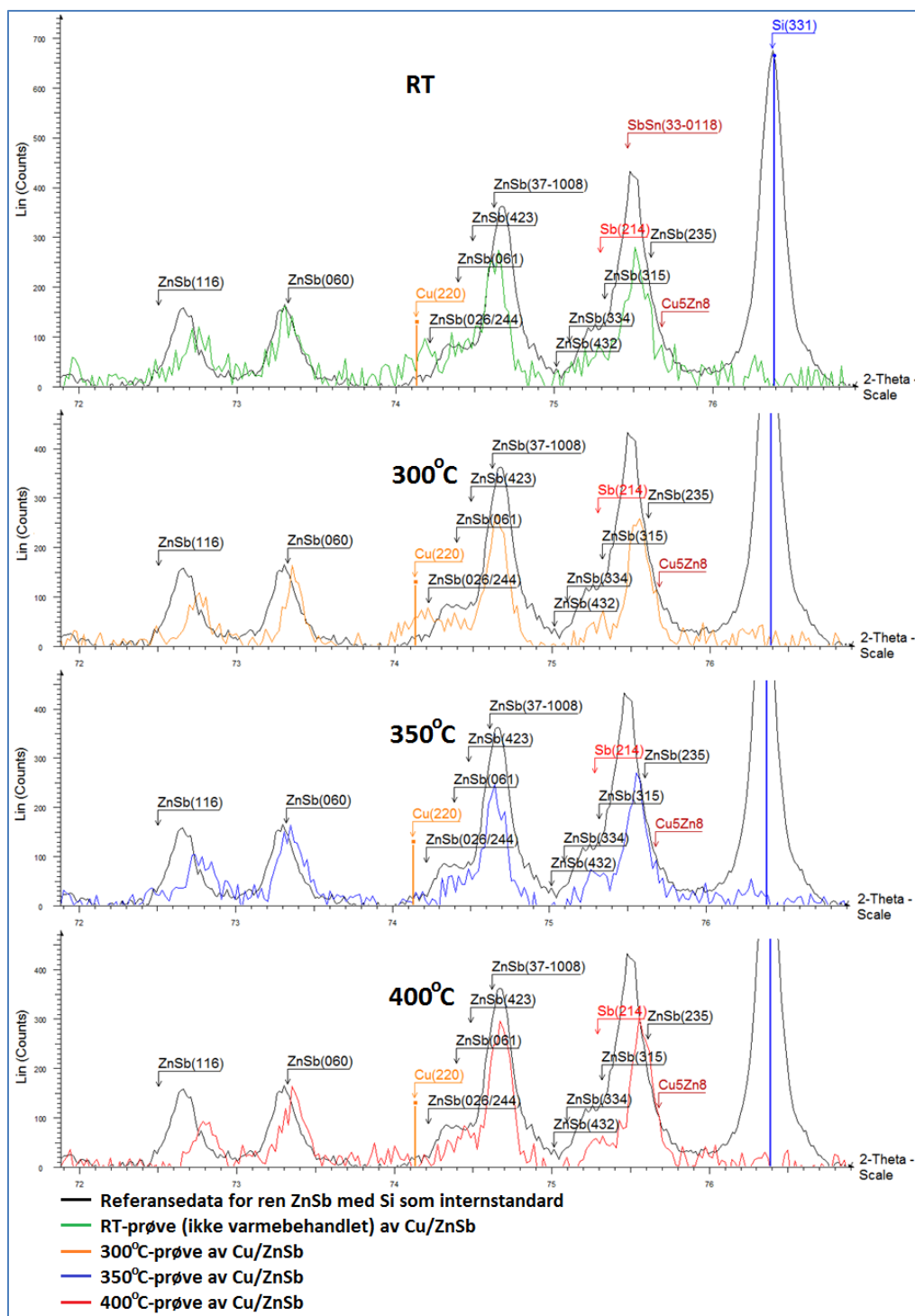


Fig.3.3.1.34 XRD-resultat ved Cu(220)-utslag $2\theta=74.126^\circ$. Fra toppen: Cu-ZnSb(#B1)JTK (RT), Cu-ZnSb(#B201)JTK (300°C), Cu-ZnSb(#B301)JTK (350°C) og Cu-ZnSb(#B406)JTK (400°C). Fargekodene beskrevet nederst i figur gjelder grafene. 2θ -verdier merket med piler som viser forbindelse og hkl-plan, er beregnet i PowderCell. Orange søyle viser referansedata for Cu og blå søyle viser referansedata for Si i XRD-analyseprogrammet EVA. Graf for referansedata av ZnSb fra SMN vises som sort graf i alle diffraktogrammene. XRD-resultatene er normalisert i forhold til ZnSb(060) i referansen.

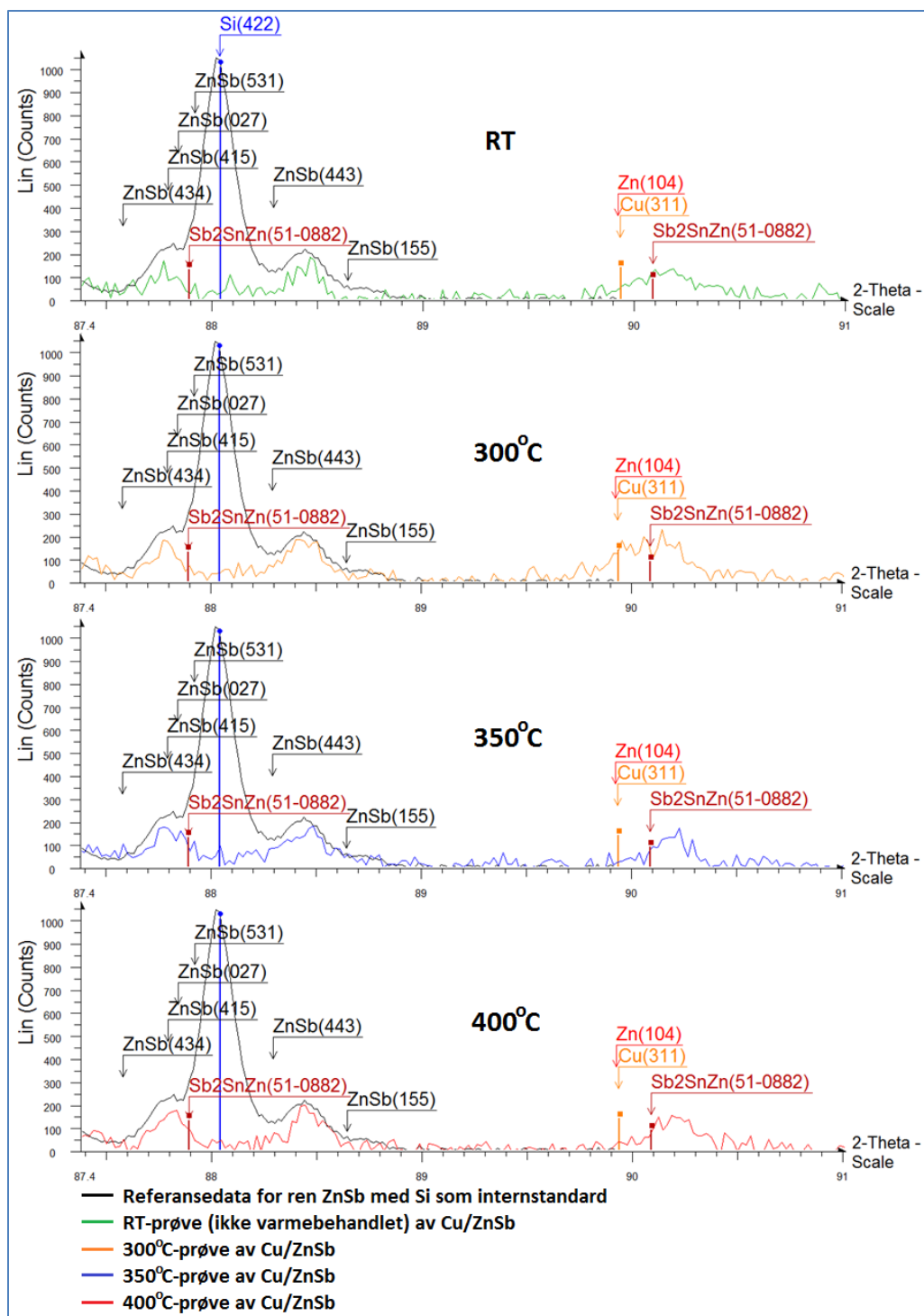


Fig.3.3.1.35 XRD-resultat ved Cu(311)-utslag $2\theta=89.937^\circ$. Fra toppen: Cu-ZnSb(#B1)JTK (RT), Cu-ZnSb(#B201)JTK (300°C), Cu-ZnSb(#B301)JTK (350°C) og Cu-ZnSb(#B406)JTK (400°C). Fargekodene beskrevet nederst i figur gjelder grafene. 2θ -verdier merket med piler som viser forbindelse og hkl-plan, er beregnet i PowderCell, bortsett fra Sb_2SnZn som er fra databasen i XRD-analyseprogrammet EVA. Orange søyle viser referansedata for Cu og blå søyle viser referansedata for Si i EVA. Graf for referansedata av ZnSb fra SMN vises som sort graf i alle diffraktogrammene.

3.4 Karakterisering av diffusjonsprofil i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling

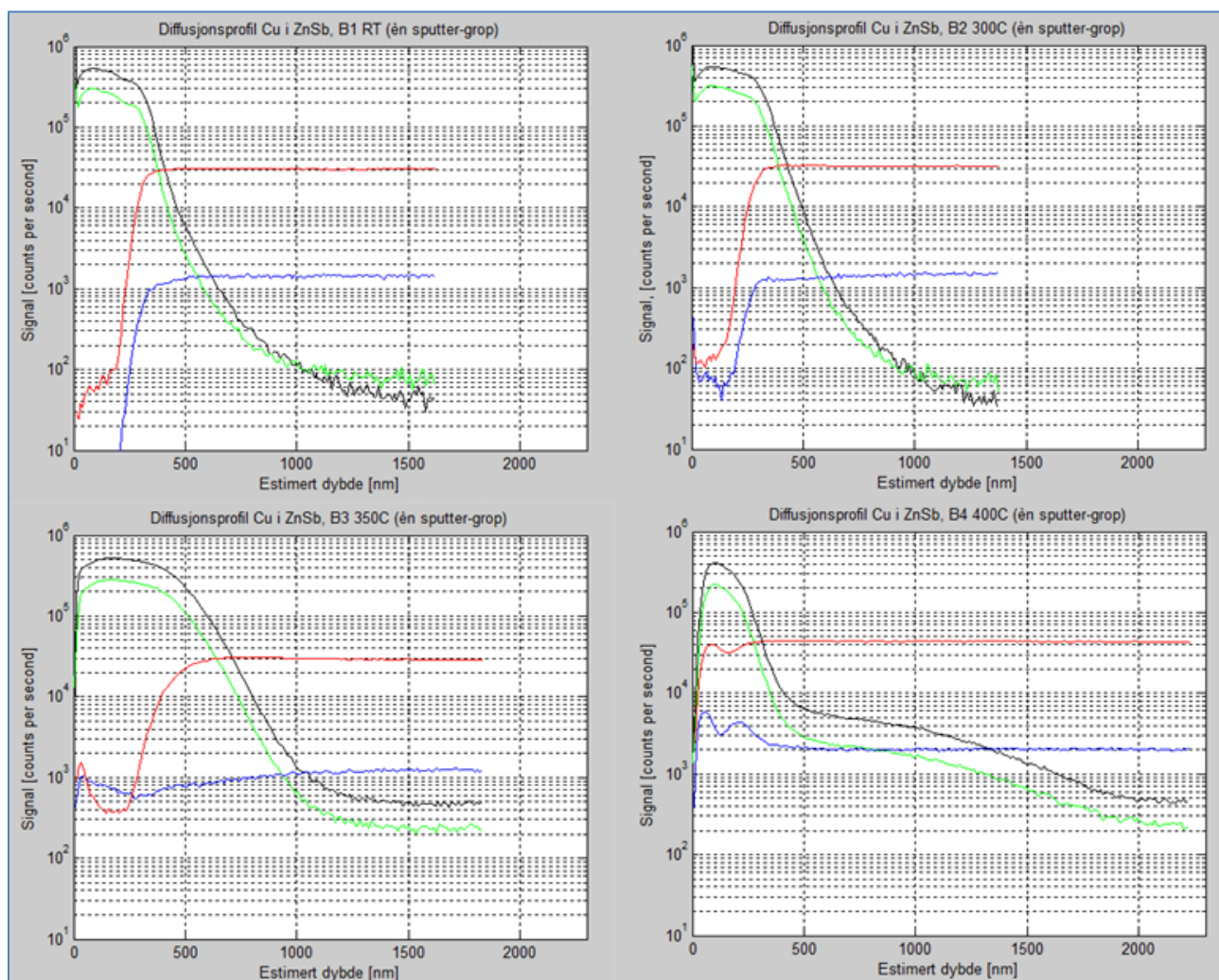
Grafplottene i figur 3.4.1.1 viser SIMS-resultat for de 4 forskjellige Cu/ZnSb-prøvene. Disse viser tydelig at det både er Cu-diffusjon i ZnSb og Zn/Sb-diffusjon i Cu-film allerede ved 350 °C.

3.4.1 Sekundærionmassespektrometri (SIMS)

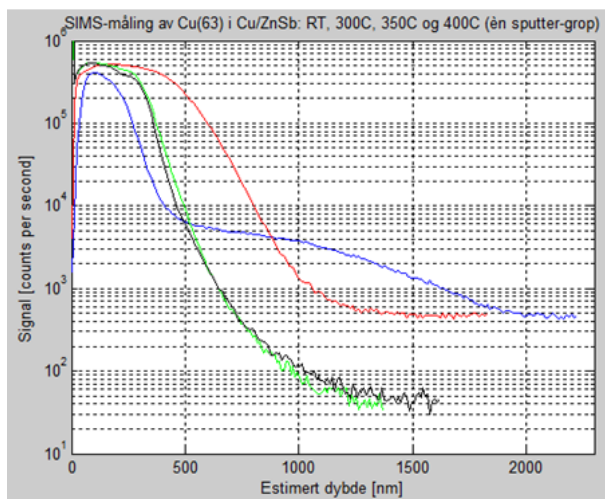
Prøveopparbeidingen var allerede gjort for XRD-analysen som ble gjort tidligere. XRD-analyse er en ikke-destruktiv målemetode, men feste-gummien brukt for montering av prøvene ga en liten klebrig hinne på baksiden og sideflatene på prøvene. Dette hadde ikke noe å si for SIMS-målingene. Vasking av prøvene ble ikke gjort, da dette kunne påvirket filmoverflaten. Vaskemidlet kunne kommet inn i porer dersom filmen var mer porøs, og ultralydbad er ikke et alternativ siden pådampet film kan løsne fra overflaten.

Hver av de 4 Cu/ZnSb-prøvene fikk to omganger med SIMS-analyse. Første omgang ble gjort med en sputring. Siste omgang bestod av to sputringer, der den første sputringen kun var ment for å fjerne øverste lag i prøven for å komme dypere inn i ZnSb-materialet uten kantbidrag fra overflaten. I den første omgangen ble det laget en sputtergrop med arealet 200 µm x 200 µm, og ble sputret ned til en dybde der Cu-signalet i ZnSb begynte å flate ut. Denne dybden ble forskjellig for hver prøve. Signalet logges i utgangspunktet som signal vs tid, men med måling av kraterdybde i ettertid omgjøres tid direkte til dybde. Forskjellige sputtringshastigheter i forskjellige materialer er det ikke tatt hensyn til, og dybden blir kun et anslag på hva dybden faktisk er underveis i sputtingsprosessen.

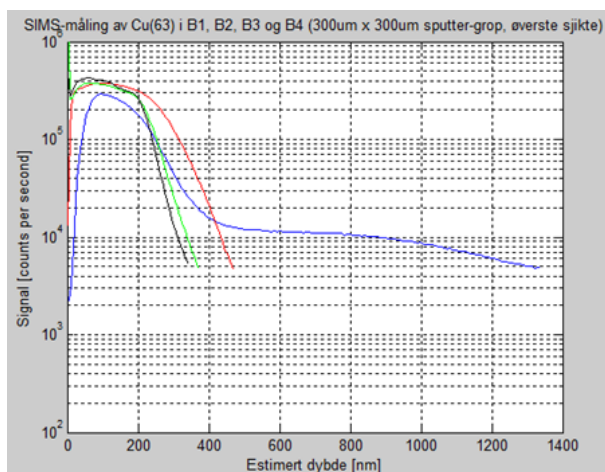
Figur 3.4.1.1 viser resultatene for alle prøvene plottet hver for seg, med dybdeprofiler for Cu(63), Cu(65), Zn(70) og Sb(121). Figur 3.4.1.2 viser Cu-isotopen Cu(63) for alle 4 prøver i første sputtingsgrop. Ser en klar diffusjon av Cu i ZnSb etter varmebehandling. Utflatningen av Cu(63) i figur 3.4.1.2 skjedde omtrent ved samme Cu-signalverdi for prøvene RT og 300°C. Cu(63)-signalverdi for prøvene 350°C og 400°C var også tilnærmet like hverandre, men med en signalverdi en størrelsesorden mer enn tilfellet for RT og 300 °C. Denne forskjellen kan tyde på kantbidrag eller Cu-innhold i ZnSb ved denne dybden. For å finne ut av dette ble det gjort en omgang til med SIMS-analyse. Denne gangen ble et sputterkvadrat på 300 µm x 300 µm først sputret bort, til omtrent en dybde på 2 µm. I dette krateret ble det så sputret et smalere krater videre inn i prøven, slik at kantbidrag fra øverste del av Cu-film ikke skulle forstyrre de dypere målingene. Areal av dette smalere krateret var 200 µm x 200 µm, se figur 3.4.1.3 og figur 3.4.1.4. Resultatene for Zn-isotopen Zn(70) er på samme måte plottet i figur 3.4.1.5, figur 3.4.1.6 og figur 3.4.1.7, og resultatene for Sb-isotopen Sb(121) er plottet i figur 3.4.1.8, figur 3.4.1.9 og figur 3.4.1.10. Dybdeprofil av sputtingskratene på 300°C-prøven vises i figur 3.4.1.11. Lengder og dybder er plottet med forskjellige skalaer; total dybde av det krater til høyre i figur er kun en prosent av kraterbredden.



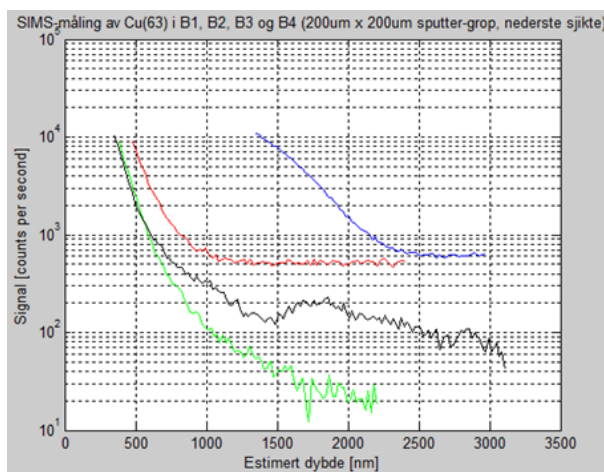
Figur 3.4.1.1 Første omgang av SIMS-analyse. Oversiktsbilde av de 4 Cu/ZnSb -prøvene plottet hver for seg, som viser dybdeprofil av Cu(63) (sort), Cu(65) (grønn), Zn(70) (blå) og Sb(121) (rød) for RT (øverst til venstre), 300°C (øverst til høyre), 350°C (nederst til venstre), 400°C (nederst til høyre)



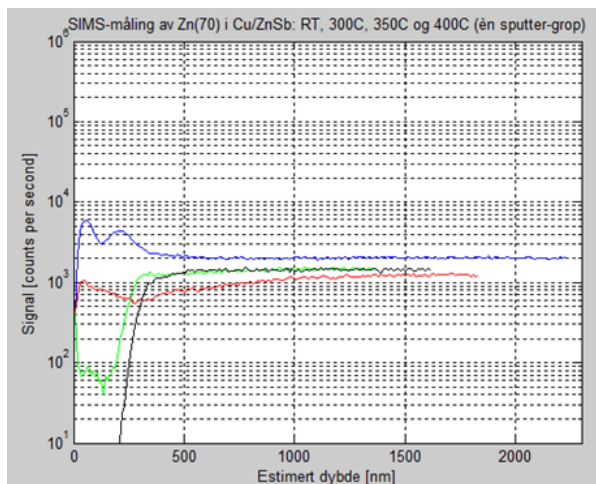
Figur 3.4.1.2 Første omgang av SIMS-analyse. Dybdeprofil av Cu(63) i Cu/ZnSb-prøvene RT (sort), 300°C (grønn), 350°C (rød) og 400°C (blå)



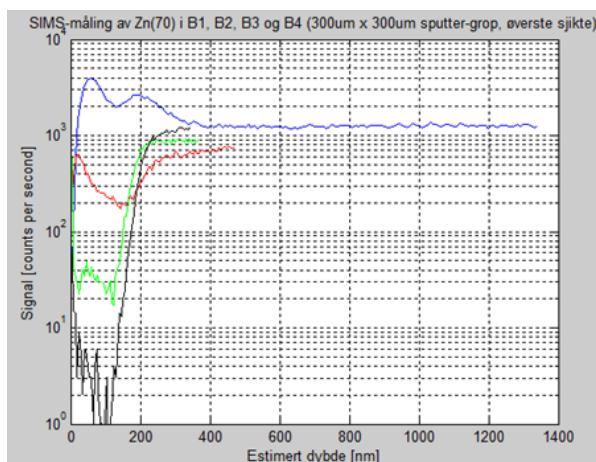
Figur 3.4.1.3 Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 1 med sputterkvadrat 300 μm x 300 μm. Dybdeprofil av Cu(63) i Cu/ZnSb-prøvene RT (sort), 300°C (grønn), 350°C (rød) og 400°C (blå)



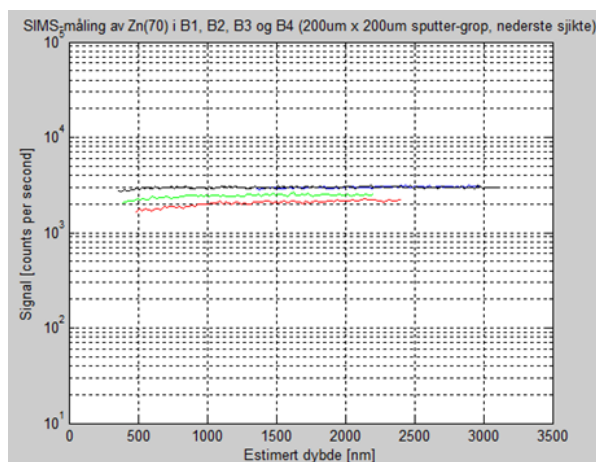
Figur 3.4.1.4 Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 2 med sputterkvadrat 200 μm x 200 μm. Dybdeprofil av Cu(63) i Cu/ZnSb-prøvene RT (sort), 300°C (grønn), 350°C (rød) og 400°C (blå)



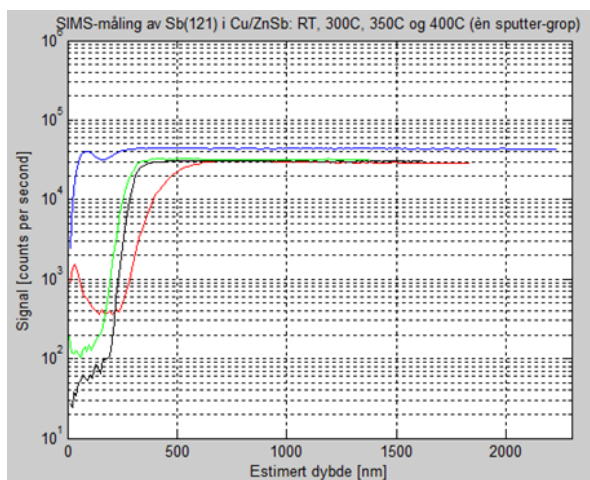
Figur 3.4.1.5 Første omgang av SIMS-analyse. Dybdeprofil av Zn(70) i Cu/ZnSb-prøvene RT (sort), 300°C (grønn), 350°C (rød) og 400°C (blå)



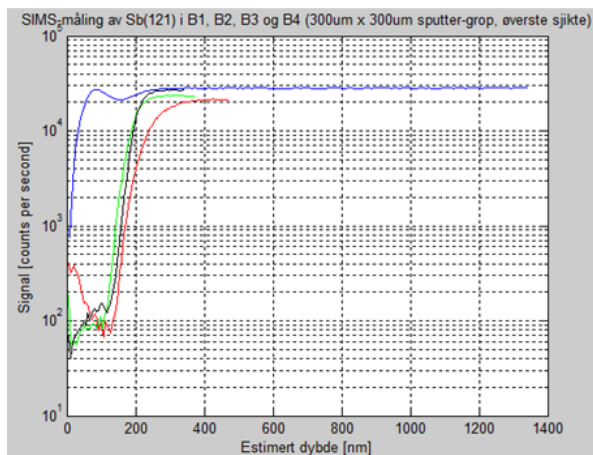
Figur 3.4.1.6 Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 1 med sputterkvadrat 300 μm x 300 μm . Dybdeprofil av Zn(70) i Cu/ZnSb-prøvene RT (sort), 300°C (grønn), 350°C (rød) og 400°C (blå)



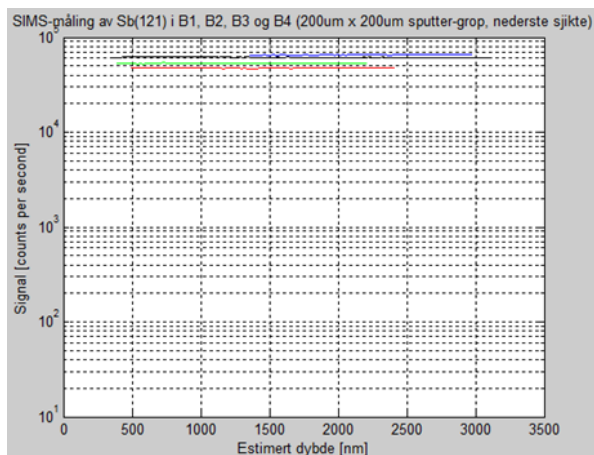
Figur 3.4.1.7 Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 2 med sputterkvadrat 200 μm x 200 μm . Dybdeprofil av Zn(70) i Cu/ZnSb-prøvene RT (sort), 300°C (grønn), 350°C (rød) og 400°C (blå)



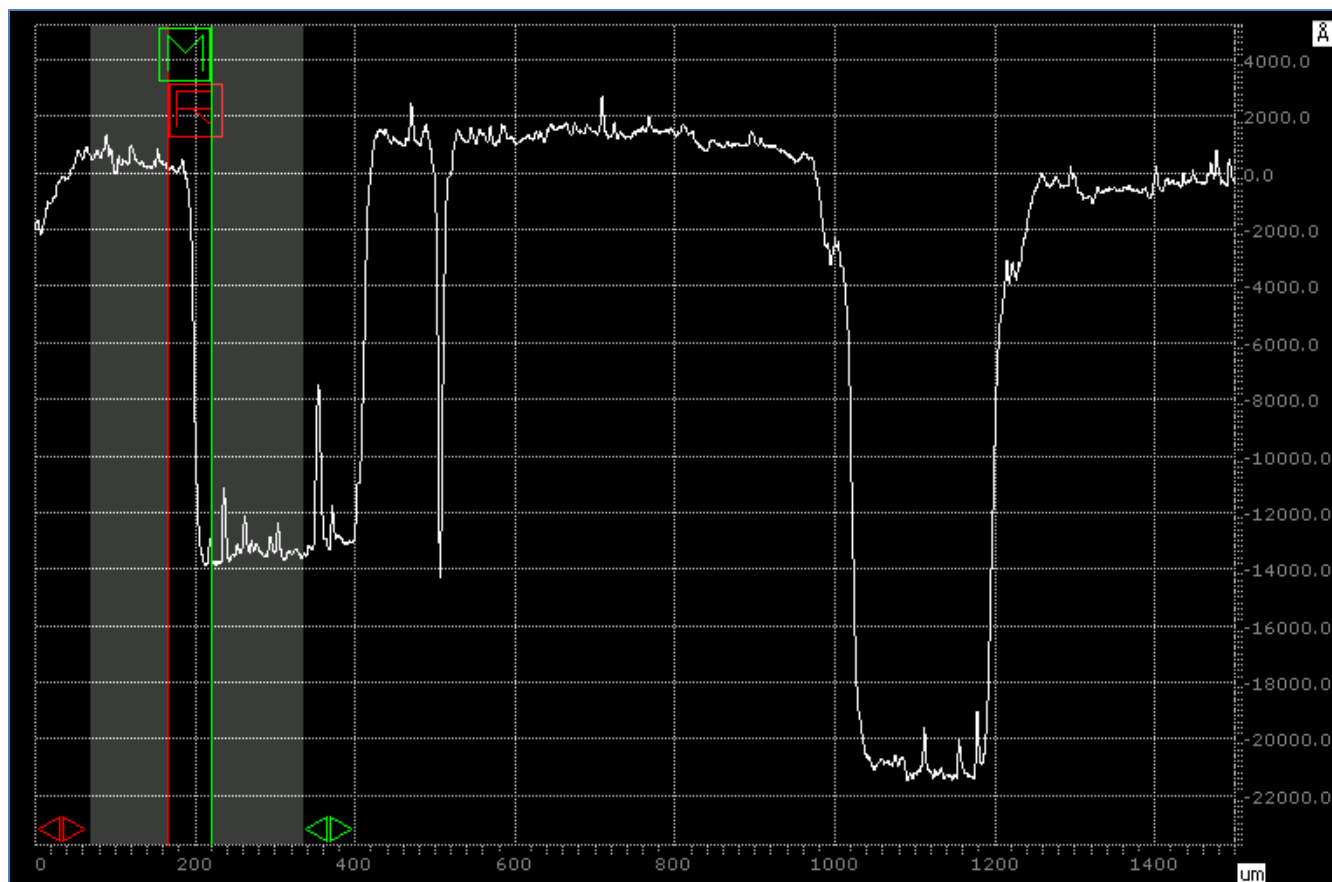
Figur 3.4.1.8 Første omgang av SIMS-analyse. Dybdeprofil av Sb(121) i Cu/ZnSb-prøvene RT (sort), 300°C (grønn), 350°C (rød) og 400°C (blå)



Figur 3.4.1.9 Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 1 med sputterkvadrat 300 μm x 300 μm . Dybdeprofil av Sb(121) i Cu/ZnSb-prøvene RT (sort), 300°C (grønn), 350°C (rød) og 400°C (blå)



Figur 3.4.1.10 Andre omgang av SIMS-analyse, sputring nr 2 med sputterkvadrat 200 μm x 200 μm . Dybdeprofil av Sb(121) i Cu/ZnSb-prøvene RT (sort), 300°C (grønn), 350°C (rød) og 400°C (blå)



Figur 3.4.1.11 Første og andre omgangs sputtergroper fra 300°C-prøven viser dybden av sputring

4 Diskusjon

4.1 Karakterisering av ZnSb-prøvene

Figur 3.1.1.3 viser god overensstemmelse med ZnSb-referansedata og viser ingen tegn til andre ZnSb-støkiometrier enn ren ZnSb. Gjennomsnittsverdi for i prøve ZnSb(#A)JTK ble målt til å være henholdsvis $\rho = 0.113 \Omega \cdot \text{cm}$, $2.28 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ og $\mu_H = 256 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Resistiviteten er relativt svært liten i forhold til resistiviteten i udopet Si på $2.3 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ og intrinsik ladningsbærerkonsentrasjon er svært høy i forhold til Si på $1.45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ [32].

4.2 Elektrisk karakterisering av Cu/ZnSb-overgang

Cu-kontaktene laget for karakterisering av Schottky-barrieren viste seg å ha rettlignet IV-karakteristikk og kan dermed defineres som ohmske kontakter, selv uten å ha vært igjennom varmebehandling. En Schottky-barriere må være til stedet siden dette er en metall/halvleder-overgang, og transportmekanismen over barrieren kan ikke være tunnelling siden ZnSb-materialet ikke kan ha blitt dopet fra Cu-kontaktene

uten varmebehandlet. Så selv om Schottky-barrieren er der og transportmekanismen er termionisk emisjon, klarer ikke IV-målinger å vise den. Dette tyder på at spenningene rett og slett er for høye til å registrere barrieren, som da ikke kan være spesielt stor. IV-målinger uten gull-bit som mellomlegg mellom Cu-kontakt og probenål viste seg å være svært vanskelig å få til. Selv små vibrasjoner fikk probenålene til å bevege seg og skrape opp Cu-film. Når probene viste seg å ha gått i gjennom Cu-film ble IV-responsen flakkende, som tydet på dårlig elektrisk kontakt. Det virker da som at probene skraper vekk Cu-belegg og kun har elektrisk kontakt med ZnSb-materialet, og får dårligere elektrisk kontakt med ZnSb-materialet enn det Cu-filmen har. Dette ble registrert under svært mange målinger, med fin-justering av probenedsettelse og lukking av luke på probestasjonen. Gull-bitene var derfor en nødvendighet for IV-målingene.

Prøveopparbeidingen for TLM-prøve viste seg å være en stor utfordring med så smal spalteåpninger som var mulig med bruk av Laser Cutter. Siste forsøket nevnt i kapittel 3.2.3 ga Cu-kontakter med lengdene 50 μm som ville gitt en avlesning av $2 \cdot R_{\text{pad}} = 0.07 \Omega$, ut i fra beregningen gjort i kapittel 2.3.3. Dette ville mest sannsynlig vært avlesbart med lineær regresjon plottet av motstanden over kontaktparene. Dessverre ble det ikke nok tid til å få en fullgod IV-analyse av prøven.

4.3 Karakterisering av strukturforandring i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling

XRD-resultatene viser en klar tendens til at Cu-mengden minker med økt oppvarmingstemperatur. Signalutslagene ved $2\theta = 43.317^\circ$ som er karakteristisk for Cu(111), er det tydeligste tegnet på det, men også 2θ -verdiene 50.449° for Cu(200), 74.126° for Cu(220) og 89.937° for Cu(311) viser denne tendensen. XRD-resultatene er normalisert i forhold til et ZnSb-utslag nær Cu-utslaget, slik at forandring i Cu-mengde lettere sees. Alle prøver hadde tilnærmet lik Cu-filmtykkelse og overflateareal, så total Cu-mengde var da også tilnærmet like for alle prøver. En nedgang i ren Cu vil da komme av diffusjon av Cu inn i ZnSb-strukturen, Cu-diffusjon på overflaten av ZnSb eller en Zn/Sb-diffusjon inn i Cu-filmen som fører til dannelse av nye Cu-forbindelser. Utslagene karakterisert som Cu i resultatene for Cu/ZnSb-prøvene stemmer overens med beregnede 2θ -verdier for Cu gjort for hånd, i PowderCell og databasen i EVA, så det kan med stor sikkerhet sies at Cu-mengden har minket med oppvarming.

Første måling av RT-prøven har utslag ved 2θ -verdiene 27.49° og 27.82° . Et søk i database i EVA ga kun treff på forbindelsen $\text{Gd}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ for disse, vist med grønne vertikale streker i figur 3.3.1.31. Ingen av de andre prøvene hadde disse utslagene, og det ble gjort en identisk gjennomføring av en XRD-måling til. XRD-analyse nummer 2 ga ingen utslag for disse 2θ -verdiene i hele tatt. Prøvemateriale fra andre prøveholdere kan ha drysset ned på Cu/ZnSb-prøven før den første målingen, men ingen merkelige spor av dryss ble sett på prøven.

2θ -området $42.3^\circ - 43.15^\circ$ har et bredt utslag for B3-prøven, noe de andre prøvene ikke har. Det kan kun beskrives av oksidforbindelser etter søk i databasen til EVA. Inhomogenitet i ZnSb-prøven kan være årsaken til dette i stedet for nye forbindelser dannet under varmebehandling, siden 400°C -prøven ikke viste tegn til utslag her. Utslag for Sb ved 2θ lik $\sim 40^\circ$ og $\sim 42^\circ$ i 350°C -prøven er registrert som vist i figur 3.3.1.32. Det kan da se ut som om Zn har blitt frigjort fra ZnSb-strukturen, og Sb-atomer i ZnSb-

strukturen har kunnet danne krystaller av ren Sb. For 400°C-prøven er det ikke utslag her, så dette virker merkelig. De mange oppvarmingsstegene 400°C-prøven fikk kan ha ført til at ren Sb har fått tilført diffunderende Cu som ga nye faser, eller så er Sb-utslagene en virkning av inhomogenitet i ZnSb-materialet prøvene kommer fra.

400°C-prøven ble varmet opp totalt 6 ganger og hadde etter siste oppvarmingen på 400°C fått en tilnærmet fullstendig synlig reaksjon på Cu-filmoverflaten. De ekstra oppvarmingsstegene kunne ha gjort reaksjonsomfanget større enn hva det ville vært med kun én oppvarming direkte på 400°C. Men siden 350°C-prøven fikk helt lik reaksjon i overflaten sin varmebehandlingstemperatur på 350°C, antas det at reaksjonen etter siste oppvarming av 400°C-prøven ville skjedd selv med ett oppvarmingssteg.

Cu_5Zn_8 var forutsett å kunne dannes, som nevnt i kapittel 1.4, men det var ingen tegn til denne forbindelsen i XRD-resultatet. Ren Sb hadde heller ingen økning sett av XRD-resultatene, annet enn tilfellet med 350°C-prøven som sannsynlig var på grunn av inhomogenitet i sintret ZnSb-prøve. $\text{Cu}_{1.05}\text{Zn}_{0.95}$, Cu_2Sb og Cu_3Sb er også nevnt som mulige forbindelser i kapittel 1.4, men disse var det heller ingen tegn til. Det betyr nødvendigvis ikke at disse forbindelsene ikke ble dannet, men mengden av de kan ha vært for små til å få signalutslag større enn bakgrunnsstøyen. Cu med en filmtykkelse på 140 nm ga et tydelig utslag for RT-prøven for Cu(111), men mindre utslag for de 3 andre 2 θ -verdiene. Men et lite sjikte med en vilkårlig forbindelse av Cu-Zn-Sb på noen nm i tykkelse ville vært svært vanskelig å detektere med XRD.

Referansedata av ZnSb ble målt med gammelt instrument plassert på Kjemisk institutt. Si-utslagene i referansedata passer bra med både EVA-database og beregninger i PowderCell, men de fleste utslagene for ZnSb er litt forskjøvet i forhold til XRD-resultatene for Cu/ZnSb-prøvene. For ZnSb(020) og ZnSb(060) er utslagene litt forskjøvet til venstre med en lavere 2 θ -verdi, som da kan tyde på en litt større avstand d_{hkl} i k-retning i referansedata. Det samme var tilfellet for ZnSb(002) og ZnSb(004) som også var litt forskjøvet til en lavere 2 θ -verdi og da viser en større avstand d_{hkl} i l-retning for referansedata. Avstand d_{hkl} i det resiproke rom er invers av avstandene i det direkte rom, så dette betyr at Cu/ZnSb-prøvene har en litt større cellparameter i b- og c-retning i forhold til referanseprøven av ZnSb. Urenheter i ZnSb-strukturen er en årsak til økning i celleparametere for enkelte retninger i en ortorombisk struktur som ZnSb. Cu-diffusjon inn i ZnSb-materialet er nok årsaken til dette, da referansedata er skjøvet lenger unna 400°C-prøven enn det som er tilfellet med RT-prøven. Dette er dermed en indikasjon til på at Cu har diffundert inn i ZnSb. XRD-resultatene for Cu/ZnSb-prøvene er mer skarpe enn det referansedata er, som kan tyde på at prøvematerialet for referanse-ZnSb ikke var helt i vater med prøvebeholderkant.

Ved oppvarming til både 300°C, 350°C og 400°C skiftet Cu-filmene fargenyanse sett med det blotte øye. Forandring i overflatestruktur ble registrert i optisk mikroskop. Alle de oppvarmede Cu/ZnSb-prøvene viste samme tegn til overflatereaksjon. Ved første øyekast etter oppvarming på 300°C så det ut som enkelte felter på den blanke Cu-filmen var bedugget med en kondens av et slag. Men sett i mikroskop så det ut som småprikker av en brunere farge i den ellers blanke Cu-filmen. Det ser ut som at Zn og/eller Sb har kommet til enkelte områder på overflaten av den 140 nm tykke Cu-filmen allerede ved 300°C. En annen årsak til mattheten enkelte steder kan være reaksjoner dypere inn i Cu-filmen nær Cu/ZnSb-overgangen, slik at små lokale områder på Cu-filmoverflaten forandres med nedsynkninger/forhøyninger som kan oppdages med det blotte øye som fargenyanser. Ved 350°C har det helt klart skjedd en reaksjon i store deler av Cu-overflaten. Fargen er nå varierende matt, blank, brun og gul. Ved matte og blanke

områder kan det nesten se ut som noe av Cu-filmen er slitt bort. Den gulaktige fargenyansen som sees er typisk for messing, med Cu_5Zn_8 som en av flere mulige støkiometrier. Så gulfargen tyder på at Zn har diffundert fra ZnSb-strukturen og helt opp til Cu-filmoverflaten. Ved 400°C er det ikke noe som minner om den tidligere brune og blanke Cu-filmen, og overflaten av Cu-filmen minner ser ut forkullet ut med delvise små sprekker. Fargen er blåaktig og på grensen til lilla enkelte steder. Det kan se ut som Cu-filmen nå er mer porøs og løs, men det er ikke blitt registrert noen avflassing.

Det hadde vært svært interessant å sett XRD-resultatet av prøvene før oppvarmingen, slik at før/etter-resultatene kunne vært brukt til en mer nøyaktig analyse. Men siden prøvene ikke kan oppvarmes med klister-hinnen fra feste-gummien på prøveholder, kunne ikke XRD-analyse av Cu/ZnSb-prøvene blitt gjort før varmebehandlingen. Men å analysere hver enkelt ZnSb-prøve med XRD før Cu-film legges på kunne vært gjort, siden vask av ZnSb-prøvene med acetone og ultralydbad går greit. Da hadde XRD-analysen av 350°C -prøven vist om utslagene for Sb ved 2 θ lik $\sim 40^\circ$ og $\sim 42^\circ$ og det brede oksid-utslaget mellom 2 θ lik $\sim 42.5^\circ$ og $\sim 43.2^\circ$ ville vært der før oppvarming. På denne måten ville inhomogenitet i ZnSb-prøvene vært avdekket før XRD-analysen av strukturforandringen i Cu/ZnSb etter oppvarming.

4.4 Karakterisering av diffusjonsprofil i Cu/ZnSb-overgang etter varmebehandling

SIMS-resultatet viser tydelig at det er diffundert Cu inn i ZnSb ved 350°C. For Zn merkes det allerede en liten diffusjon inn i Cu-film ved 300°C, men den blir ikke betydelig før ved 350°C. For prøven oppvarmet på 400°C viser SIMS-resultat en Cu-diffusjon på over 2 μm inn i ZnSb-materialet. Sb har en liten diffusjon inn i Cu-film ved 350°C. Ved 400°C er mengden av både Zn og Sb i Cu-filmen relativt svært stor, sett av figur 3.4.1.5 og figur 3.4.1.8. Av SIMS-resultatet for RT-prøven i figur 3.4.1.1 sees det at overgangen mellom Cu-film og ZnSb som i utgangspunktet er en brå overgang, strekker seg over en dybde på ~ 100 -200 nm. Dette viser utslaget av en eller flere av feilkildene nevnt i kapittel 2.5.1; ujevnt sputring av overflaten, kantbidrag og minne-efekt.

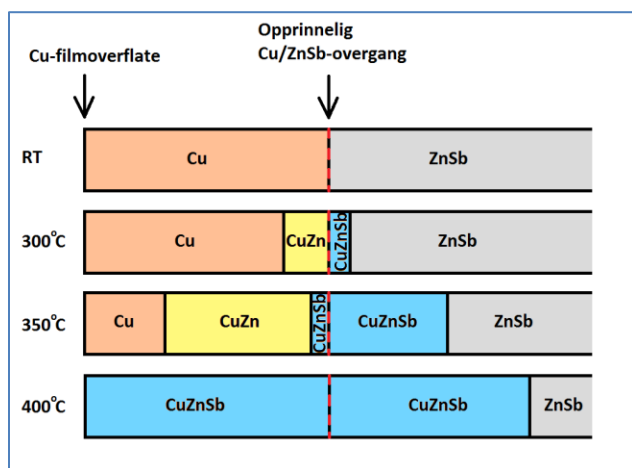
Utflatningene av Cu-signal er styrt av fast stoff løselighet av Cu i ZnSb. 2 utflatninger registreres ved estimert dybde ~ 500 nm og ~ 2000 nm i 400°C-prøven. Ved 500 nm er signalet av Cu $\sim 5 \cdot 10^3$ [c/s], som er 2 størrelsesordner mindre enn ved overflaten for RT-prøven. sett i figur 3.4.1.2. Dette tilsier da at det ved 500 nm etter oppvarming på 400°C er omtrent 1% Cu i forhold til Cu-konsentrasjonen i Cu-filmen. Utflatningen ved ~ 2000 nm har Cu-signal en størrelsesorden under den første utflatningen, og tilsier 0.1% Cu i forhold til Cu-film. Som figur 3.4.1.4 viser, varer dette Cu-signalet for utflatning nummer 2 helt til omtrent 3000 nm der analyse ble stoppet. Det kan virke som om dette er bakgrunnstøy, men sett av resultatet for den dypeste sputringen for RT- og 300°C-prøven virker det som om bakgrunnstøyen er en størrelsesorden lavere enn dette. Den dypeste sputringen burde derfor blitt tatt enda dypere, slik at det kunne sees om Cu-signalet i alle prøvene flatet ut på samme nivå. Utflatningen ved 500 nm dybde peker mot at dette er et sjekte med en bestemt forbindelse som kan være dannet av både Cu, Zn og Sb, som har en annen fast stoff løselighet av Cu enn det ZnSb har. Et alternativ til siste utflatningen av Cu ved ~ 2000 nm kommer av kantbidrag fra overflaten. Zn har en diffusjonsøkning med faktor 10 for hver 50°C i temperaturområdet 300°C til 400°C, som tydelig fremgår av figur 3.4.1.5 og figur 3.4.1.6. Det betyr at det mest sannsynlig dannes Cu_5Zn_8 i et lite sjekte ved Cu/ZnSb-overgangen allerede ved 300°C. Det eksisterer

ingen mobile Zn-atomer i en ren ZnSb-struktur uten Zn-vakanser, så det vil da også være områder hvor mobile Cu-atomer kan gå inn og dope ZnSb strukturen på Zn-vakanser. I prøven varmet på 400°C er det en brå forandring i Sb-innhold i Cu-film til sammenligning med prøven varmet på 350°C. Det betyr at Sb diffunderer betydelig først ved en temperatur høyere enn tilfellet for Zn, som også var forventet. Innholdet av Zn og Sb i Cu-film ved 400°C i forhold til innholdet i ZnSb er relativt likt.

Prøven varmet på 300°C fikk noen steder svake reaksjoner i Cu-overflaten, sett som matthet i den karakteristiske brunfargen for Cu. Som det kan sees etter oppvarmingen på 350°C i figur 3.3.1.13, 3.3.1.20 og 3.3.1.22, er det ingen homogen reaksjon på Cu-filmoverflaten. Små lokale variasjoner i homogenitet kan påvirke diffusjon. Merker etter pussepapir på overflaten bidrar til å øke overflatearealet, noe som gjør effektivt overflateareal til utveksling av diffunderende atomer mye større enn om overflaten var så flat som en kløyvet én-krystallflate. For prøven varmet på 400°C hadde det skjedd svært mye i Cu-overflaten. Derfor virker det som om 350°C-prøven er mer utsatt for lokale variasjoner som kan påvirke SIMS-resultatet mer enn for prøvene RT, 300°C og 400°C.

Små kvadratiske sputringsgroper kan for øvrig også ses på figur 3.3.1.24, figur 3.3.1.26, figur 3.3.1.28 og figur 3.3.1.30. Disse viser bilder av de varmebehandlede prøvene etter SIMS-analysen, med størrelse 300µm x 300µm. En større kvadratisk skygge på bildene etter SIMS-analysen sees, som kommer av åpningshullet rettet mot primærstrålen. Dette betyr at områder rundt fokusert primærstråle ble påvirket av strålen slik at det ga en liten fargenyanse. Men energien her var antagelig for svak til å slå løs atomer effektivt, siden energien til primærstrålen er nøyaktig justert for å ha akkurat nok energi for sputring av overflateatomer på fokusert prøveområde. Det kan godt tenkes at oksygenmolekyler fra primærstrålen reflekteres i kammeret for så å komme tilbake til prøveoverflate som ikke sputres og oksiderer denne.

De ulike forbindelser i sjiktet mellom metallkontakt og halvleder kan være dannet lagvis som skissert i figur 4.4.1 ut i fra hva SIMS-resultatet ble. Slike laminarer av lagvis ulike forbindelser kan ha ulike lovlig energitilstander for elektroner som passerer, og kan muligens virke som et filter der lav-energi elektroner filtreres bort og kun høy-energi elektroner passerer. Dette ville vært en stor fordel for moduler brukt i termoelektriske moduler, der høyere elektronenergi gir høyere Seebeck-koeffisient.



Figur 4.4.1 Skisse av SIMS-resultat som viser hvilke forbindelser som kan ha oppstått i Cu-film og ZnSb-materiale. Opprinnelig Cu/ZnSb-overgang sees som svart-rød prikkete strek midt på skissen.

ZnSb-prøveoverflatene burde vært mer finpolert enn det den var, slik at pusserillene sett på fotografi via optisk mikroskop hadde vært mindre. Jevnheten på prøveoverflaten er begrensningen på nøyaktigheten i målingene og hvor lett Cu/ZnSb-overgangen kan bestemmes. Et alternativ for å unngå effekten med ujevn overflate på prøvene som allerede er laget, er å fokusere primærstrålen ned til et kvadrat på $50 \times 50 \mu\text{m}$ på området mellom rillene på prøveoverflaten som var så flatt som mulig. Dette er mulig med SIMS-instrumentet som ble brukt. Prøveoverflatene kunne vært studert med TEM for å sett om Cu-filmen ble svært ujevn etter oppvarming. Dersom dette er tilfelle vil SIMS-analysen av de samme prøvene ikke gi helt riktig bilde på grunn av ujevnt fordelt Cu på overflaten. Ujevnheter og dermed usikkerhet i hvor Cu/ZnSb-overgangen er, ville da ikke bare komme fra pussestripene på ZnSb-overflaten men også oppståtte ujevnheter i selve Cu-filmen. Dersom konsentrasjonen til Cu i ZnSb skulle vært beregnet, måtte SIMS-instrumentet blitt kalibrert en standardprøve av ZnSb med kjent Cu-konsentrasjon. En slik ZnSb-prøve kunne vært laget med for eksempel å implantere en kjent mengde Cu. Andre analysemetoder som kunne vært brukt for å måle diffusjonsprofil er blant annet ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), som gjør kvalitative og kvantitative måling ved å detektere fotoemitterte elektroner. ESCA er også kalt XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), og er en vanlig analysemetode for å studere strukturer i halvledere.

5 Konklusjon

IV-målingene som er gjort viser ingen diode-karakteristikk, så Cu-kontaktene på ZnSb kan defineres som ohmske uten varmebehandling. Barrieren er der og transportmekanisme over barrieren er termionisk emisjon, men strømmen er sannsynligvis for stor til å finne den tilsynelatende lille Schottky-barrieren. Spesifikk kontaktmotstand ble desverre ikke funnet på grunn av tidsmangel.

Mengde av ren Cu i Cu/ZnSb-prøver er observert å minke med økt varmebehandlingstemperatur med røntgendiffraksjonsanalyse. Utslag for ren Sb som kun ble observert i 350°C -prøven tyder på inhomogenitet i ZnSb-materialet som var utgangspunktet til de 4 Cu/ZnSb-prøvene brukt til XRD- og SIMS-analyse. En synlig reaksjon på Cu-overflaten ble observert tydelig allerede ved 350°C . Etter oppvarming til 400°C hadde det skjedd en reaksjon på Cu-overflaten som fullstendig forandret utseende til den tidligere brune og blanke Cu-overflaten. SIMS-resultatet viser at prøven oppvarmet til 350°C har tydelig diffusjon av Cu inn i ZnSb og Zn inn i Cu-film. På 400°C er det betydelig både Zn- og Sb-diffusjon inn i Cu-film, og Cu viser seg å ha en diffusjonsdybde på over $2 \mu\text{m}$ inn i ZnSb-materialet tatt i betraktning Cu-filmtykkelse på 140 nm og usikkerheten på $100\text{--}200 \text{ nm}$ i målingene.

Dersom Cu skal brukes som elektrisk terminering på ZnSb-moduler kan operasjonstemperatur ikke overstige 350°C uten diffusjonssperre, viser SIMS-målinger. En diffusjonssperre som først og fremst hindrer Cu og Zn-atomer for temperaturer opp til 350°C er en mulighet. Sb diffunderte tydelig inn i Cu-filmen ved 400°C , noe som betyr at ZnSb-strukturen forandres helt i øverste sjiktet mot Cu-filmen.

6 Forslag til videre arbeid

For karakterisering av Schottky-barrieren bør andre måleteknikker som fotoelektrisk metode, CV-måling og fotoelektrisk emisjonsspektroskopi [10] prøves ut for Cu/ZnSb-overgangen. Spesifikk kontaktnotstand bør være mulig å finne med nevnt TLM-metode og fremgangsmåte brukt i oppgaven med Mo-maske laget i Laser Cutter med påfølgende ets. Når det gjelder fremgangsmåten for XRD-analyse av varmebehandlede Cu/ZnSb-prøver hadde det vært en fordel å målt kun tilkuttet og pusset ZnSb-materiale med XRD før Cu-pådamping. Slik ville det være mulig å se skille mellom hvilke 2θ-utslag som kommer fra inhomogenitet i ZnSb-prøven og hvilke 2θ-utslag som indikerer dannelse av nye faser i Cu-Zn-Sb systemet. Cu/ZnSb-prøvene burde hatt mer finpolerte ZnSb-overflater for å gi mer nøyaktige SIMS-målinger. TEM kunne vært brukt til å studere jevnheten til prøveoverflatene, for å avdekke mulige ujevnheter i Cu-film som oppstår under oppvarming. Dette er en ekstra feilkilde i forbindelse med SIMS-analyse. Det hadde vært interessant med kalibrering mot en kjent Cu-konsentrasjon i en standard ZnSb-referanseprøve for å finne nøyaktig Cu-innholdet i ZnSb etter ulike varmebehandlingstemperaturer. Dette må lages med implantering av Cu i ren ZnSb. Det hadde vært nyttig å funnet temperaturen som forverrer termoelektriske egenskaper i ZnSb slik at termoelektrisk modul ikke hadde fungert. Ulike diffusjonssperrer hadde vært interessant å sett på i den sammenheng.

Vedlegg A Liste med symbolforklaringer

S	Seebeck-koeffisient for et materiale
z	Figure of merit for et materiale
A	Areal av kontaktflate. A i Arrhenius likning (2.4.1.1) er førekspensiell faktor.
A^*	Richardson konstant, $\left[\frac{A}{cm^2 \cdot K^2}\right]$
A^{**}	Korrigert Richardson konstant (korrigert for fonon-spredning og kvantemekanisk reflektering, som typisk gir ca en halvering av A^*), $\left[\frac{A}{cm^2 \cdot K^2}\right]$
E_a	Aktiveringsenergi i reaksjonsprosesser, [eV]. E_a er akseptornivå for p-type halvleder.
E_c	Laveste energi i ledningsbånd
E_F	Ferminivå
E_{vac}	Vakuumnivå
E_v	Høyeste energi i valensbånd
f_p	Sannsynligheten for at ladningsbærer kommer over Schottky-barrieren uten å bli spredt tilbake av fononer
f_q	Sannsynligheten for at ladningsbærer kommer over Schottky-barrieren uten å bli kvantemekanisk reflektert tilbake
h	Planck's konstant, $6.62606957 \cdot 10^{-34} \left[\frac{m^2 kg}{s}\right]$ ($= [Js]$)
J	Strømtetthet, strøm per areal
J_0	Revers metningsstrømtetthet
k_B	Boltzmanns konstant, $k_B = 8.6173324 \cdot 10^{-5} \left[\frac{eV}{K}\right]$ ($= 1.3806488 \cdot 10^{-23} \left[\frac{J}{K}\right]$)
k	Reaksjonshastighetskonstant i Arrhenius likning
m_e	Elektronets hvilemasse, $9.10938291 \cdot 10^{-31} [kg]$
m^*	Effektiv elektronmasse, [kg]
T	Temperatur, [K]
V_n	Differansen mellom ferminivå og laveste energi i ledningsbånd, $E_F - E_c$
V_{bi}	Innbygd potensial

W	Deplesjonssjiktet i en diode
q	Elementærladningen, $1.602176565 * 10^{-19}[C]$
α_{AB}	Seebeck-koeffisient for et termopar
κ	Termisk ledningsevne, $\left[\frac{W}{m}\right]$
σ	Elektrisk ledningsevne, $[\Omega m]$
ϕ_b	Schottky barriere
ϕ_m	Arbeidsfunksjonen til et metall
ϕ_s	Arbeidsfunksjonen til en halvleder
$\Delta\phi_{bi}$	Redusering av Schottky-barrierehøyden pga «image force»
$\phi_e = \phi_b - \Delta\phi_{bi}$	Effektiv Schottky-barrierehøyde etter redusering med «image force»
χ	Elektronaffiniteten til halvleder

Vedlegg B Referanseliste

- [1] Lide, David R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 75th ed.* Boca Raton, CRC Press, 1994: 12-41.
- [2] Paul A. Anderson, State College of Washington, “The Work Function of Copper”, 1949.
- [3] Karl Erik Almin, Institute of Inorganic and Physical Chemistry, University of Stockholm, Sweden. “The Crystal Structure of CdSb and ZnSb”, *Acta chemical Scandinavica* 2, 1948. (p. 400-407)
- [4] Charles Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, 8th edition, 2005.
- [5] Yu-Jeng Chang and J. L. Erskine, Department of Physics, University of Texas, Austin, «Diffusion layers and the Schottky-barrier height in nickel silicide-silicon interfaces», 1983.
- [6] «Fabrication engineering at the micro- and nanoscale», 3. edition, Stephen A. Campbell, 2008.
- [7] Harald Böttner, “Thermoelectric micro devices: current state, recent developments and future aspects for technological progress and applications”, Fraunhofer Institute for Physical Measurement Techniques, Freiburg, Germany.
- [8] “Introduction to Thermoelectricity”, H. Julian Goldsmid, 2009.
- [9] “Understanding solids”, Richard Tilley, 2004
- [10] “Metal-Semiconductor contacts”, 2nd edition, E. H. Rhoderick and R. H. Williams, 1987.
- [11] «Impurity band conduction in the thermoelectric material ZnSb», X Song, P H M Böttger, O B Karlsen, T G Finstad and J Taftø, 2012.
- [12] “Thermoelectric properties of Cu doped ZnSb containing Zn₃P₂ particles”, K. Valset^a, P. H. M. Böttger, J. Taftø, and T. G. Finstad, 2012.
- [13] Doping of p-type ZnSb: Single parabolic band model and impurity band conduction”, P. H. Michael Böttger^{1,*}, Gregory S. Pomrehn², G. Jeffrey Snyder², Terje G. Finstad¹, 2011.
- [14] Thermal and Electronic Transport Properties of p-Type ZnSb*”, P. J. Shaver, Jonh Blair, 1966
- [15] Modified transmission-line method for contact resistance extraction in organic field-effect transistors, Yong Xu, R. Gwoziecki, I. Chartier, R. Coppard, F. Balestra and G. Ghibaudo, 2010.
- [16] Crowell, C. R. and Sze, S. M. (1966). *Solid-St. Electron.* 9, 1035.
- [17] ASM Alloy Phase Diagrams Center, editor-in-chief: H. Okamoto and K. Cenzual, “Sb-Zn Phase Diagram (2007 Li J.B.)”, unique ID no. 103619.
- [18] Honig (Ref. 5:14) Courtesy RCA Laboratories (1957), “Vapor pressure curves for the more common elements”. (Gjengitt på nettsiden: <http://www.powerstream.com/vapor-pressure.htm>)

- [19] E.R.Jette,F.Foote,J.Chem.Phys.3(1935)605–616
- [20] Schiferl, D., Barrett, C. S.: J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 30
- [21] www.mindat.org, online mineralregister
- [22] Donahue, J.: The structure of the elements, J. Wiley & Sons, New York 1974, p. 263
- [23] Store norske leksikon (2005-2007)
- [24] ASM Alloy Phase Diagrams Center, editor-in-chief: H. Okamoto and K. Cenzual, “Cu-Zn Phase Diagram (2003 David N.)”, unique ID no. 2002177.
- [25] ASM Alloy Phase Diagrams Center, editor-in-chief: H. Okamoto and K. Cenzual, “Cu-Zn Phase Diagram (2000 Liu K.J.)”, unique ID no. 2002109.
- [26] R.W. Olesinski and G.J. Abbaschian, “Solid solubility of Cu in Si”, 1986.
- [27] Tapiero M., Tarabichi S., Gies J. G., Noguet C., Zeilinger J. P., Joucla M., Loison J.,Robino M., and Henrion J., Solar Energy Materials 12, p. 257 (1985)
- [28] Chinatsu Okamura, Takashi Uede and Kazuhiro Hasezaki, «Preparation of single-phase ZnSB thermoelectric materials using a mechanical grinding proses», 2010
- [29] Y. Suga, «Thermoelectric Semiconductor», Maki Shoten, Tokyo, 1966, p. 314–317
- [30] ASM Alloy Phase Diagrams Center, editor-in-chief: H. Okamoto and K. Cenzual, “Cu-Sb-Zn Phase Diagram (1936 Keese W.)”, unique ID no. 927178.
- [31] R. G. Wilson, Hughes Research Laboratories, Malibu, California, «Vacuum Thermionic Work Functions of Polycrystalline Be, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Pt, and Type 304 Stainless Steel”, J. Appl. Phys. 37, 2261 (1966)
- [32] «Properties of Si, Ge and GaAs at 300K»,Siliconfareast.com, 2004